

**Beiträge zur Chemie der donorsubstituierten
Allyl-Kationen, Allyl-Anionen und Allene**

Claus Sigmund Schneider

—
1977
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555616_0002

Beiträge zur Chemie der donorsubstituierten
Allyl-Kationen, Allyl-Anionen und Allene

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Claus Sigmund Schneider
aus
Göggingen/Augsburg

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
 2. Berichterstatter: Priv.Do. Dr. Gernot Boche
- Tag der mündlichen Prüfung: 24. 2. 1977

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1979
bis August 1980 im Institut für Technische Chemie der
Technischen Universität München durchgeführt.

Meiner Frau, die ich lieben darf.

Prof. Dr. Hans-Joachim Cantow, Direktor

des Instituts für Technische Chemie, der für die
Übernahme dieser Arbeit in das Institut für Technische Chemie
dankbar bin.

Meiner Frau
die ich lieben darf.

Meiner Frau, die ich lieben darf.

Meiner Frau, die ich lieben darf.

Meiner Frau, die ich lieben darf.

Meiner Frau, die ich lieben darf.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1972 bis August 1976 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

gilt mein Dank für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Herrn Dr. H.U. Wagner danke ich für die Durchführung der HMO- und STO-3G-Berechnungen sowie für viele hilfreiche Diskussionen.

Für die Aufnahme von Spektren danke ich Herrn Dr. K. Jakob beim Institut für Klinische Chemie der Universität München.

Meinen Kollegen bin ich für die anregenden Diskussionen dankbar.

Fräulein Margareth Zankl danke ich für ihre eifrige und geschickte Mitarbeit.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A	Einleitung und Aufgabenstellung 1
B	Allgemeiner Teil 7
1	Donorsubstituierte Allyl-Kationen 7
1.1	Allgemeines 7
1.2	Synthese donorsubstituierter kationischer Allylsalze 10
1.2.1	Umsetzung von Tetrakis-alkylthio-allyl- salzen mit Aminen 10
1.2.2	Versuche zu Substitutionsreaktionen mit <u>21</u> ... 12
1.2.3	Acylierung von Ketenacetalderivaten 12
1.2.3.1	Acylierung von Ketenaminalen 16
1.2.3.2	Acylierung von Keten-S.N-acetalen 21
1.2.3.3	Acylierung von Keten-O.N-acetalen 24
1.2.4	Acylierung von Enaminen 26
1.2.5	Pentakis-dialkylamino-allylsalze 30
1.2.6	Kondensationsreaktionen mit Malonsäure 33
2	Donorsubstituierte 2-Aza-allyl-Kationen 34
2.1	Allgemeines 34
2.2	Synthese durch Acylierung von Tetramethyl- guanidin 35
2.2.1	Umsetzung mit Chlorformamidiniumchlorid 35
2.2.2	Umsetzung mit Amidchloriden 35
2.2.3	Umsetzung mit Alkylthioformamidchloriden 36
2.2.4	Umsetzung mit Dichlormethylen-ammoniumchlorid. 36

	Seite
2.3	Synthese durch Acylierung des Amidins <u>80</u> 38
3	Untersuchungen zur Struktur donorsubstituierter Allyl- und 2-Aza-allyl-Kationen 39
3.1	Allgemeines 39
3.2	Diskussion der PMR-Spektren 40
3.3	¹³ C-NMR-Spektren 48
3.4	Theoretische Aspekte 54
3.4.1	HMO-Berechnungen 54
3.4.2	STO - 3G - Rechnungen 56
4	Synthese elektronenreicher Allene 60
4.1	Allgemeines 60
4.2	Versuche zur Deprotonierung von <u>21</u> 60
4.3	Deprotonierung der Allylperchlorate <u>36</u> , <u>42b</u> , <u>43</u> und <u>50</u> 62
4.4	Umsetzung von <u>38</u> mit Natriumamid 65
5	Reaktionen donorsubstituierter Allene 68
5.1	Umsetzungen mit Sulfensäurechlorid 68
5.2	Redoxreaktionen 69
5.3	Umsetzungen mit Kumulenen 71
5.3.1	Reaktionen mit p-Nitrophenylcarbodiimid (<u>125</u>) . 71
5.3.2	Umsetzung des Tetrakis-dimethylamino-allens (<u>1</u>) mit Allencarbonsäureestern 73
5.3.3	Umsetzung des Tetrakis-dimethylamino-allens (<u>1</u>) mit Ketenen 76
6	Synthese von Hetero-5-Ringen 77

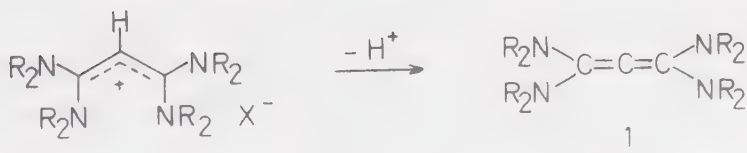
	Seite
6.1	Synthese von donorsubstituierten Thiophenen ... 77
6.1.1	Umsetzung von <u>42a</u> mit Natriumamid 77
6.1.2	Umsetzung von <u>25a</u> mit Natriumamid 83
6.1.3	Untersuchungen zum Mechanismus 83
6.1.4	Umsetzung von <u>25b</u> mit Natriumamid 88
6.2	Synthese von substituierten Pyrrolen 90
6.3	Synthese von 1.3-Thiazolen 97
6.4	Synthese von Dialkylaminoimidazolen 99
7	Das 1.1-Bis-dimethylamino-pentadienyl-Anion ... 104
7.1	Allgemeines 104
7.2	Herstellung des 1.1-Bis-dimethylamino-1.4- pentadiens 106
7.3	Deprotonierung des 1.4-Pentadiens <u>202</u> 108
7.3.1	Umsetzung von <u>202</u> mit Lithiumdialkylamiden 108
7.3.2	Umsetzung von <u>202</u> mit tert.-Butyllithium 110
7.4	Alkylierung des Pentadienyl-Anions <u>203</u> 110
C	Experimenteller Teil 113
D	Zusammenfassung 142
E	Literaturübersicht 145

A Einleitung und Aufgabenstellung

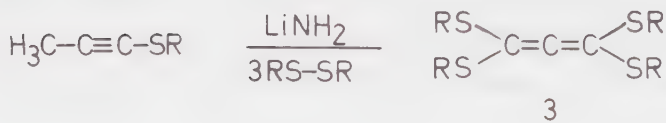
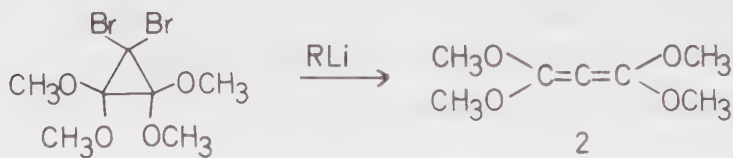
Das chemische Verhalten von olefinischen Doppelbindungen wird durch Substituenten entscheidend beeinflusst. Einfache Olefine werden normalerweise bevorzugt von Elektrophilen angegriffen. Demgegenüber ist das 1961 von Cairns und McKusick¹ synthetisierte Tetracyanethylen durch die vier elektronenziehenden Cyangruppen so stark "an Elektronen verarmt", daß es bevorzugt mit Nucleophilen reagiert. Seine ungewöhnlichen Eigenschaften weckten auch neues Interesse an den elektronenreichen Olefinen.

Bei der schon lange bekannten Klasse der Enamine² steht der nucleophile Charakter der Olefine im Vordergrund. Das Tetrakis-dialkylamino-ethylen³ erwies sich als besonders reaktionsfreudig und stellt als starker Elektronendonator in seinem chemischen Verhalten einen ausgesprochenen Gegenpol zur Chemie des Elektronenacceptors Tetracyanethylen dar. Die später untersuchten Endiamine⁴ und Entriamine⁵ zeigten das erwartete Verhalten.

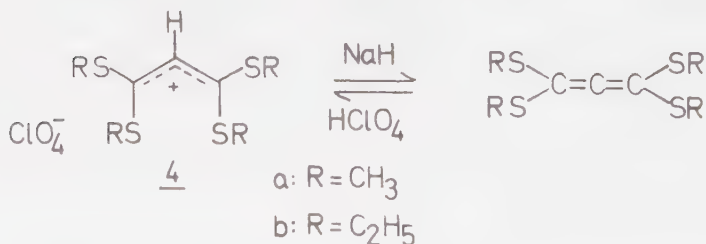
Unabhängig voneinander gelang Gompper und Lach die erste Synthese von Tetrakis-dialkylamino-allenen 1⁶.



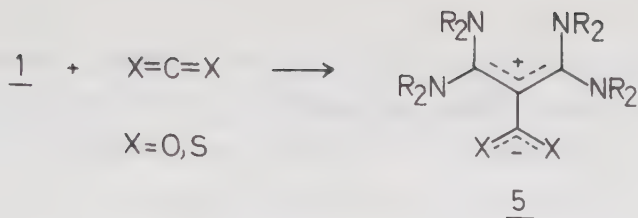
Bis dahin waren das Tetramethoxyallen 2⁷ und die wenig stabilen Tetrakis-alkylthio-allene 3⁸ beschrieben worden.



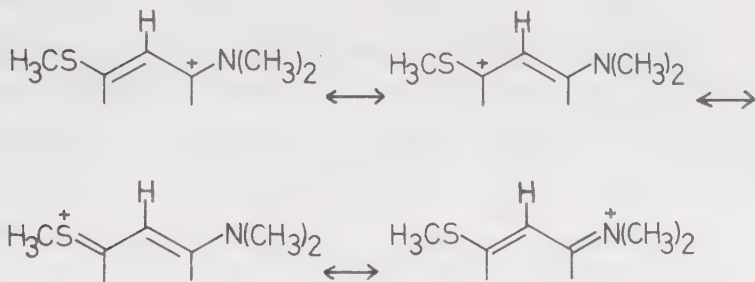
Gompper und Jersak konnten die Bildung der Tetrakis-alkylthio-allene auch durch Deprotonierung der entsprechenden Allylperchlorate 4 erreichen⁹.



Die elektronenreichen Allene erwiesen sich als wertvolle Substanzen zur Herstellung stabiler dipolarer Zwischenstufen 5 von Cycloadditionen⁶.



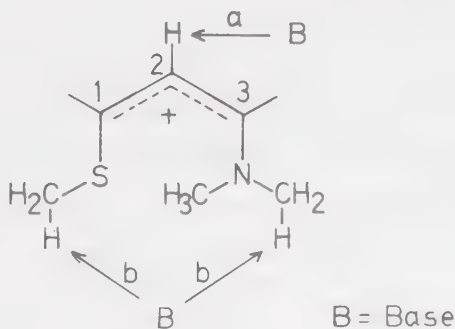
Donorsubstituierte Allyl-Kationen lassen sich durch folgende mesomere Grenzstrukturen beschreiben:



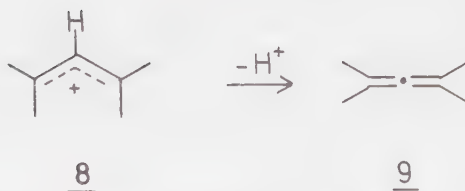
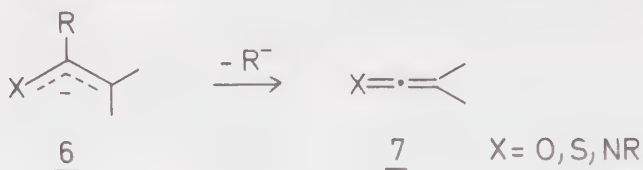
Demnach sollte beim Angriff einer starken Base

- das Proton am C-2 des Allylgerüsts,
- ein Proton aus den Methylgruppen der Donorsubstituenten abgespalten werden können (Schema 1).

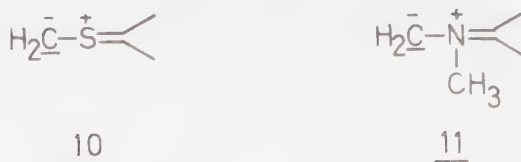
Schema 1



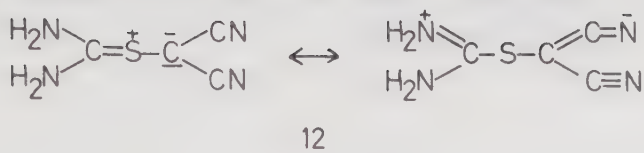
Der Weg a) führt zur Bildung von Allenen 9 und ist somit der Ketensynthese aus Säurederivaten analog. Während bei der Ketensynthese aus der mittleren Position eines Heteroallyl-Anions 6 ein nucleophiles Teilchen unter Ausbildung eines Heterocumulensystems 7 austritt, wird von einem Allyl-Kation 8 ein elektrophiles Teilchen unter Allenbildung abgespalten.



Der Weg b) führt zu Schwefel- 10 bzw. Stickstoffyliden 11 als reaktiven Zwischenprodukten und deren Folgereaktionen.



Derartige Methylensulfonium-methylide sind vor kurzem¹⁰⁻¹³ beschrieben worden. Der stabilste Vertreter ist das Diamino-methylen-sulfonium-dicyanomethylid 12¹⁴.



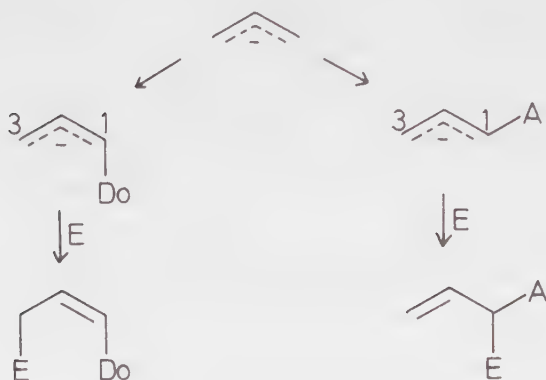
Die entsprechenden Stickstoffylide sind als Produkte der thermischen und photochemischen Ringöffnung von Aziridinen bekannt¹⁵⁻¹⁹.

Während unseren Untersuchungen berichteten Deyrup und Szabo²⁰, daß sie erstmals Azomethinylylde durch Deprotonierung von Keteniminiumsalzen erhielten, die dann unter Ringschluß zum Aziridin weiterreagierten (vgl. Abschnitt 6.2).

Welcher Weg der Deprotonierung beim Angriff einer starken Base am donorsubstituierten Allylsalz eingeschlagen wird, hängt von der Ladungsverteilung und somit von den Substituenten des Allylsystems ab.

Den Allyl-Kationen entsprechen die Allyl-Anionen. Hier wie dort erwartet man einen Zusammenhang zwischen der Ladungsverteilung und der Selektivität bei Reaktionen mit Nucleophilen bzw. Elektrophilen. Acceptor-Substituenten erhöhen die negative Ladungsdichte am C-1, Donor-Substituenten die am C-3. Wie im Schema 2 vereinfacht gezeigt wird, reagieren Alkylierungsmittel entsprechend dieser Ladungsverteilung²¹.

Schema 2 Reaktionen 1-substituierter Allyl-Anionen
mit Elektrophilen



Aufgabe dieser Arbeit war es, einen allgemein anwendbaren Syntheseweg für mehrfach donorsubstituierte Allyl-Kationsysteme auszuarbeiten.

Der Einfluß der Donor-Substituenten auf ihr Reaktionsverhalten sollte untersucht werden. Dabei konzentrierte sich das Interesse auf die Untersuchung der Deprotonierungsreaktionen.

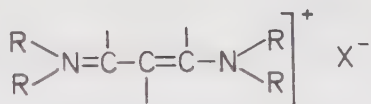
Die Alkylierung donorsubstituierter Pentadienyl-Anionen sollte eine Antwort auf die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Selektivität und Ladungsverteilung in diesem System geben.

B Allgemeiner Teil

1 Donorsubstituierte Allyl-Kationen

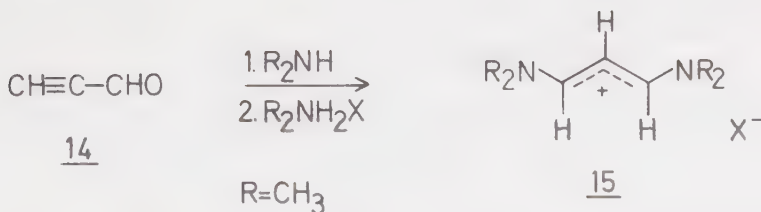
1.1 Allgemeines

Kationische Allylsalze der allgemeinen Form 13 werden



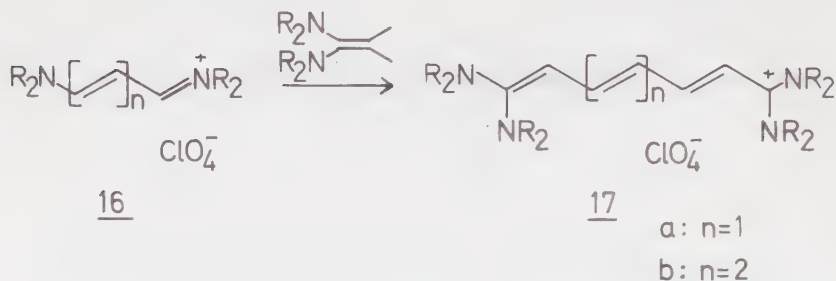
13

als Monomethincyanine²², Streptocyanine²³, Trimethiniumsalze²⁴ oder Vinamidiniumsalze²⁵ bezeichnet. Sie können durch die Umsetzung von Aminen mit Alkinonen oder β -Dicarbonylverbindungen erhalten werden. Das 1,3-Diaminoallylsalz 15 wurde z.B. aus Propargylaldehyd 14 aufgebaut²⁶.

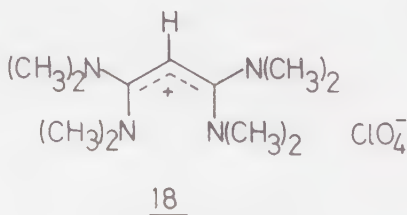


Die Reaktion mit β -Dicarbonylverbindungen wurde zur Herstellung sowohl cyclischer²⁷ als auch acyclischer²⁸ Salze vinyloger Amidine herangezogen.

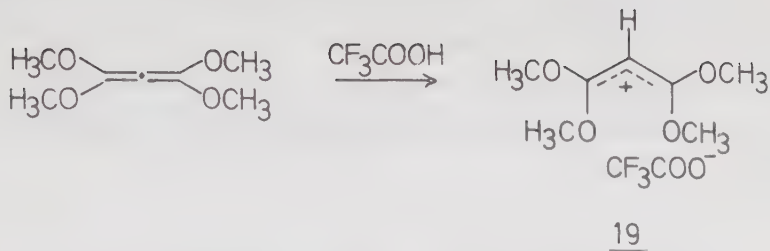
Tetradonorsubstituierte Allylsalze sind erst in letzter Zeit bekannt geworden. Jutz und Müller²⁹ konnten mit Ketenaminal zwei Äquivalente Methylanilin aus den vinylogen Formamidinium-perchloraten 16 verdrängen und vinyloge Tetrakis-dialkylamino-allylperchlorate 17a,b erhalten



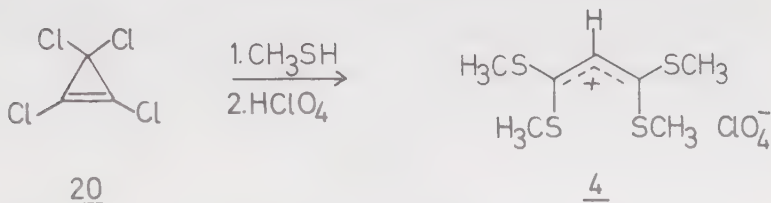
Die Herstellung von 18 durch Umsetzung des Tetramethylharnstoff-Dimethylsulfat-Adduktes mit Ketenaminal gelang ihnen jedoch nicht.



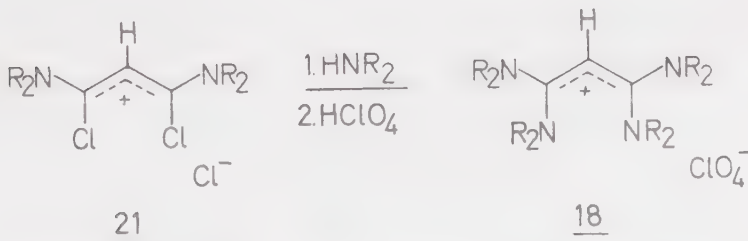
Hoffmann et al.³⁰ berichteten von der Protonierung des Tetramethoxyallens. Sie konnten das Tetramethoxyallylkation 19 in Lösung nachweisen.



Gompper und Jersak⁹ erhielten bei der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen 20 mit Methylmercaptan das Salz 4.



3-Dimethylamino-1,3-dichloro-prop-2-enyliden-dimethylammoniumchlorid (21) reagiert mit Dimethylamin zum Allylsalz 18³¹.

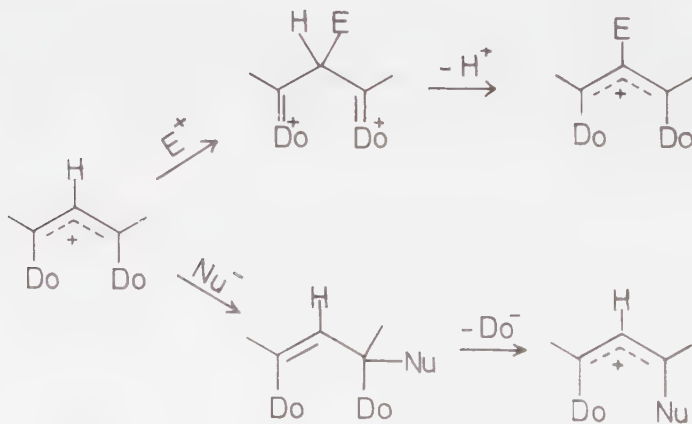


Zur Herstellung neuer donorsubstituierter Allyl-Kationssysteme sollte im Rahmen dieser Arbeit zunächst von den bekannten Allylsalzen ausgegangen werden.

1.2 Synthese donorsubstituierter kationischer Allylsalze

1.2.1 Umsetzung von Tetrakis-alkylthio-allylsalzen mit Aminen

Scheibe³² hat schon darauf hingewiesen, daß die β -C-Atome der Trimethincyanine negative Partialladungen tragen. Wegen der alternierenden Elektronendichte in donorsubstituierten Allylsalzen sind ihre α - und β -C-Atome elektrophil bzw. nucleophil. Werden diese Positionen von Nucleophilen bzw. Elektrophilen angegriffen, so kommt es unter Austritt eines geeigneten Restes zu Substitutionsprodukten.



Sowohl für die elektrophile³³⁻³⁷ als auch die nucleophile³⁸⁻⁴⁰ Substitution sind in der Literatur Beispiele zu finden.

Suspendiert man die intensiv gelben Tetrakis-alkylthioallylperchlorate 4 in wenig Methylenchlorid und gibt bei Raumtemperatur langsam zwei Äquivalente Morpholin zu, so gehen 4a und 4b unter Entfärbung und Mercaptanentwicklung rasch in Lösung. Man erhält so die gut kristallisierenden Verbindungen 22a und 22b in guten Ausbeuten (Tabelle 1). Allylsalze mit diesem Substitutionsmuster waren noch nicht bekannt.

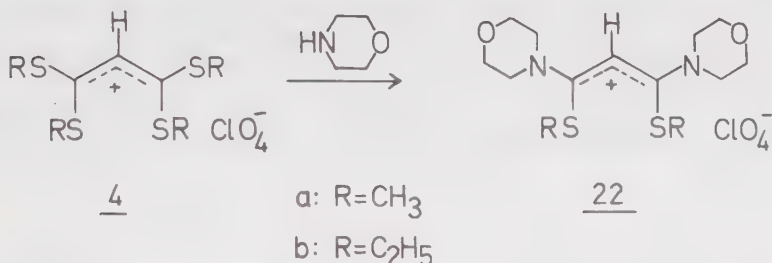


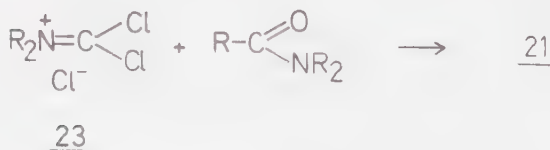
Tabelle 1 Physikalische Daten 22a und 22b

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)
<u>22a</u>	183-184	1515 1580	2.56 (6H; s) 3.73 (16H; m) 5.76 (1H; s)
<u>22b</u>	176-177	1515 1575	1.40 (6H; t) 3.11 (4H; q) 3.79 (16H; m) 5.98 (1H; s)

Umsetzungen mit anderen Aminen wie Dimethylamin und Pyrrolidin führten zu öligen Substanzen, die nicht analysenrein zu erhalten waren. Die Synthese von 22 ist insofern unbefriedigend, als die Ausgangsverbindungen 4 bei der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Mercaptanen in einer Ausbeute von nur 7 % bzw. 8 % anfallen⁹.

Auch die Protonierung von Tetrakis-alkylthio-allenen ist möglich. Um die durch Temperaturerhöhung oder durch Säurekatalyse beschleunigte Dimerisierung von Tetrakis-alkylthio-allenen⁸ zu vermeiden, muß man bei -78°C rasch einen 10proz. Überschuß an 70proz. Perchlorsäure zum Allen geben. Die Gesamtausbeute an 4 ist aber auch hier sehr gering.

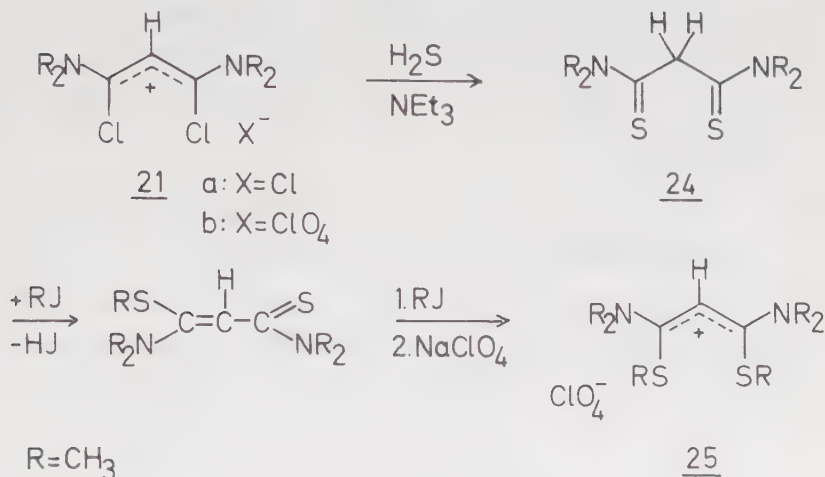
Es sollte nun untersucht werden, ob die von Viehe und Janousek³¹ durch Umsetzung von Dichlormethylen-ammoniumchlorid 23 mit Amiden erhaltenen Dichlortrimethiniumchloride 21 den Verbindungstyp 22 leichter zugänglich machen.



2.2 Versuche zu Substitutionsreaktionen mit 21

Bei der Behandlung von 21 mit Schwefelwasserstoff und Triethylamin entsteht in guter Ausbeute Dithiomalonamid 24³¹.

Die Synthese von 25 durch Alkylierung von 24 mit nachfolgender Deprotonierung und nochmaliger Alkylierung führt zwar zu den gesuchten Allylsalzen 25, jedoch in mäßigen Ausbeuten (Tabelle 4).



Da 21 außergewöhnlich stark hygroskopisch ist und sich deshalb nicht gut handhaben läßt, wurde zunächst versucht, das Gegenion auszutauschen. Bei Cyaninsystemen hatte sich im allgemeinen Jodid und Perchlorat gut bewährt^{22, 41}. Der Austausch gelingt quantitativ durch Aufnahme von 21 in wenig Wasser und Zugabe von wäßriger konzentrierter Natriumperchloratlösung. Das Perchlorat 21b ist an der Luft stabil.

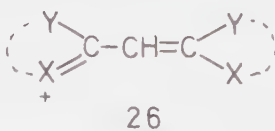
Die nachfolgenden Umsetzungen wurden sowohl mit dem Chlorid als auch mit dem Perchlorat durchgeführt.

Behandelt man 21a,b in Methylenchlorid mit Ethanthiol, so entweichen nur Spuren von Salzsäure. 21a,b kann nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

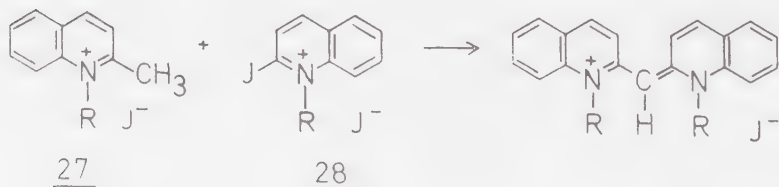
Reaktion tritt ein, wenn man 21a,b mit Natriumthioethanolat in Ethanthiol als Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Produkte erhielt man ein übelriechendes Öl, aus dem sich nur wenig Kristalle von 25 abschieden.

1.2.3 Acylierung von Ketenacetalderivaten

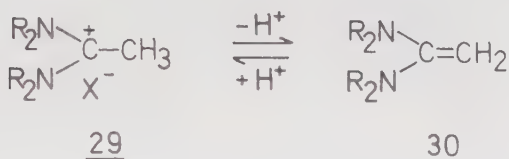
Hamer²² entwickelte 1928 eine Methode, nach der zahlreiche Monomethincyanine des Typs 26 hergestellt wurden.



Z.B. wird Chinaldin-jodethylat 27 in Ethanol unter Basenkatalyse mit dem Quartärsalz des 2-Jodchinolins 28 umgesetzt.



Versucht man dieses Prinzip z.B. auf das Tetrakis-dialkyl-amino-allylperchlorat 18 anzuwenden, so kann man nicht von 29 ausgehen.



Da die entsprechende Base von 29, das Ketenaminal 30, wesentlich stärker basisch ist als die von Hamer verwendeten Heterocyclen, muß man die freie Base 30 einsetzen. Wie oben erwähnt, konnte Jutz jedoch bei der Umsetzung von 30 mit Tetramethylharnstoff-Dimethylsulfat-Addukt 20 nicht erhalten.

Bei seinen Untersuchungen über Reaktionen von Diphenyl-ethoxy-cyclopropenylumsalzen mit methylsubstituierten heterocyclischen Quartärsalzen fand Eicher⁴², daß Umsetzungen im Sinne der "Cyclopropenylierung" lediglich bei den schwächer basischen, aromatisch substituierten Enaminen möglich sind. Aliphatisch substituierte Enamine führten Entalkylierung der Cyclopropenylumsalze zum Diphenyl-cyclopropenon herbei.

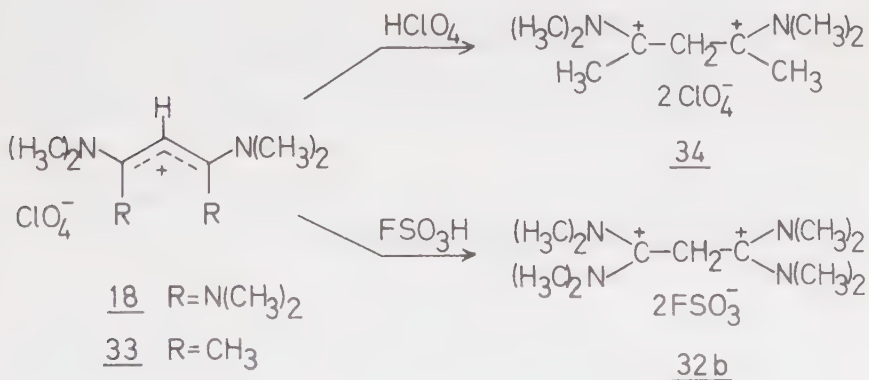
In Anbetracht dieser Tatsache boten sich zur Umsetzung mit 30 die von Eilingsfeld, Seefelder und Weidinger⁴³ erstmals beschriebenen Chlorformamidiniumchloride 31 an. Sie sind durch Chlorierung von Tetraalkylharnstoffen oder

Das ebenfalls entstandene Acetamidiniumperchlorat 29 ist in Wasser besser löslich als 18 und läßt sich leicht abtrennen.

Weitere Versuche zeigten, daß auch durch Zugabe von einem Äquivalent 30 zu einer Lösung von 31 in Methylenchlorid mit einem Überschuß an Triethylamin ebenso gute Ausbeuten an 18 erhalten werden.

Die Struktur 18 wurde durch Mischschmelzprobe sowie durch die IR- und PMR-Spektren gesichert.

Die Zwischenstufe bei der Synthese von 18 bildet das Dikation 32, das durch Protonierung von 18 mit einer starken Säure erhalten werden kann, wie Arnold⁴⁶ beim Diaminoallylsalz 33 mit Perchlorsäure und Lach⁴⁵ an 18 mit Fluorsulfonsäure zeigen konnten.

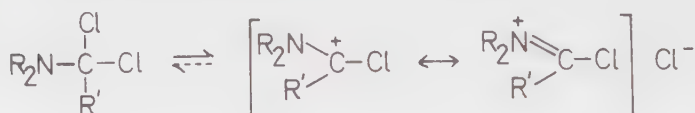


Hiermit war eine Methode gefunden, die es erlaubte, donor-substituierte Allyl-Kationsysteme rasch und in guten Ausbeuten zu erhalten.

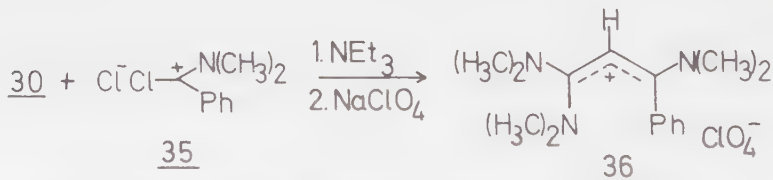
Die Anwendungsbreite soll nun beschrieben werden.

Umsetzung von 30 mit Amidchloriden

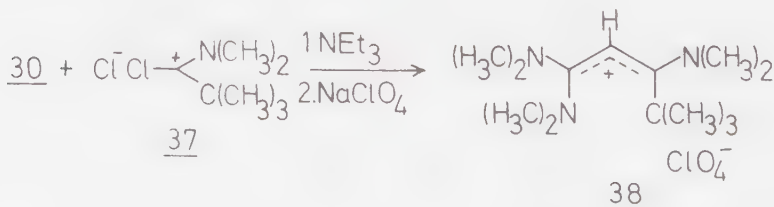
Amidchloride sind im Vergleich mit Chlorformamidiniumchloriden wesentlich reaktionsfreudiger.



Läßt man 30 auf eine Lösung von Benzamidchlorid 35 in Methylenchlorid/Triethylamin bei 0°C einwirken, so erhält man das 1.1.3-Tris-dimethylamino-3-phenyl-allylperchlorat (36).



Analog erfolgt die Umsetzung mit N.N-Dimethyl-trimethylacetamidchlorid (37) zum Salz 38 (Tabelle 2).



N.N-Dimethyl-trimethylacetamid reagiert nicht mehr mit Phosgen, sondern nur noch mit Oxalylchlorid.

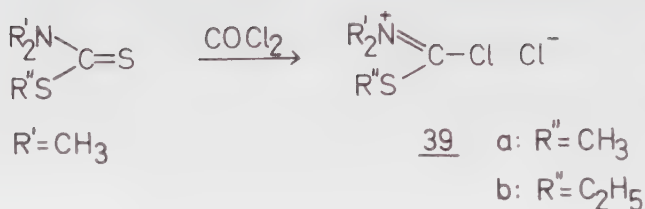
Das sterisch noch anspruchsvollere N.N-Diethyl-trimethylacetamid reagiert mit Oxalylchlorid nur sehr langsam und liefert geringe Ausbeuten.

Tabelle 2 Physikalische Daten von 36 und 38

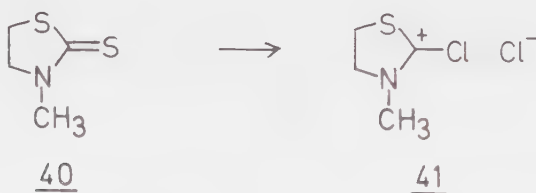
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CHCl ₃) λ max (nm) (ε)
<u>36</u>	151-152	1560	2.80 (12H; s) 3.05 (6H; s) 4.62 (1H; s) 7.45 (5H; m)	333 (21675)
<u>38</u>	82-84	1525 1575	1.34 (9H; s) 3.05 (18H; s) 4.41 (1H; s)	340 (17252)

Umsetzung von 30 mit Alkylthioformamidchloriden 39

Ein weiterer Typ der Amidchloride sind die Alkylthioformamidchloride 39. Man erhält sie, wenn man Phosgen auf Dithiocarbamidsäureester in inerten Lösungsmitteln einwirken läßt⁴⁷.



Unter gleichen Bedingungen lässt sich die cyclische Verbindung, 2-Thioxo-3-methylthiazolidin 40 zu 41 chlorieren⁴⁷.



Die Alkylthioformamidchloride 39 und 41 reagieren unter den gleichen Bedingungen wie oben für Amidchloride beschrieben mit 30. Man erhält die Allylperchlorate 42a und b und 43 (Tabelle 3).

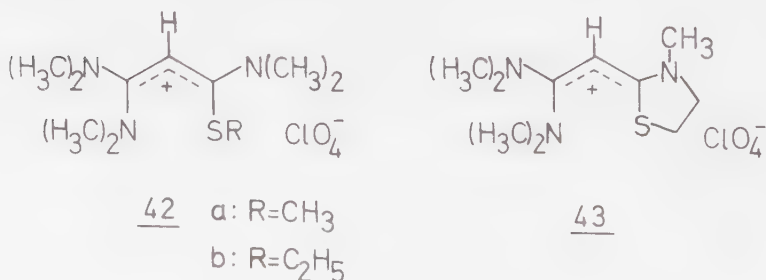


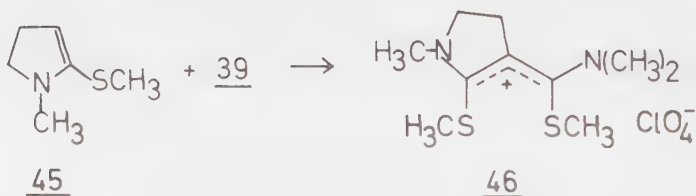
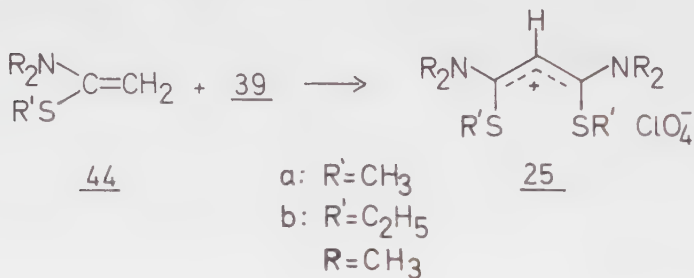
Tabelle 3 Physikalische Daten von 42a,b und 43

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm) (ε)
<u>42a</u>	114-115	1550	2.33 (3H; s) 3.05 (12H; s) 3.18 (6H; s) 4.35 (1H; s)	337 (20902)
<u>42b</u>	100-101	1550	1.33 (3H; t) 2.88 (2H; q) 3.10 (12H; s) 3.25 (6H; s) 4.46 (1H; s)	340 (20548)
<u>43</u>	78-79	1570	3.15 (17H; m) 3.95 (2H; t) 4.60 (1H; s)	

1.2.3.2 Acylierung von Keten-S.N-acetalen

Weitere Vertreter der Ketenacetalreihe sind die Keten-S.N-acetale. Bei dieser Arbeit wurden nur "einfache" Keten-S.N-acetale eingesetzt, d.h. solche, die am β-C-Atom nur Wasserstoff oder Alkylreste tragen. Sie lassen sich nicht immer ganz rein herstellen, wodurch die Kristallisation der daraus erhaltenen Allylsalze erschwert wird.

Die Keten-S.N-acetale 44 und 45 reagieren mit den Alkylthioformamidchloriden 39 in guten Ausbeuten zu den Allylperchloraten 25a,b und 46.

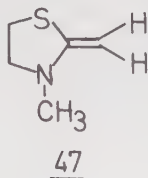


25a,b und 46 schmelzen unzersetzt bei 140°C, 56°C und 83°C; sie explodierten weder bei Schlag noch bei raschem Erhitzen (Tabelle 4).

Cyclische Keten-S.N-acetale mit einer exo-Methylenbindung waren noch nicht beschrieben.

Da die vom 2.3-Dimethylbenzthiazoliumsalz abgeleitete Methylenbase dimer vorliegt⁴⁸ und mit Elektrophilen am Schwefelatom reagiert, war es interessant zu erfahren, wie sich andere Thiazolderivate verhalten.

Wird 2.3-Dimethyl-2-thiazolinium-jodid in Tetrahydrofuran suspendiert und mit einem Überschuß an Natriumhydrid 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt, so erhält man in 40 % Ausbeute 47.



47 liegt monomer vor, wie man aus dem PMR-Spektrum ersehen kann. Bei der Umsetzung mit dem cyclischen Alkylthioformamidchlorid 41 verhält sich 47 wie die bisher eingesetzten Keten-S.N-acetale. Die Acylierung erfolgt am C-Atom der exo-Methylengruppe. Es entsteht das symmetrische Allylsalz 48 (Tabelle 4).

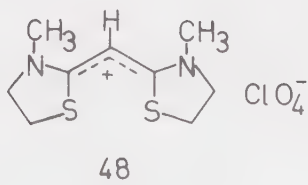
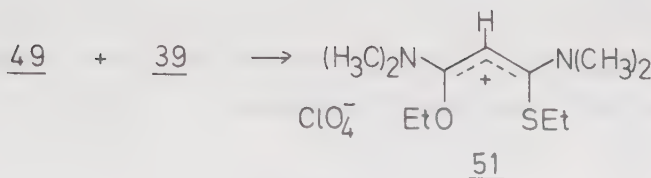
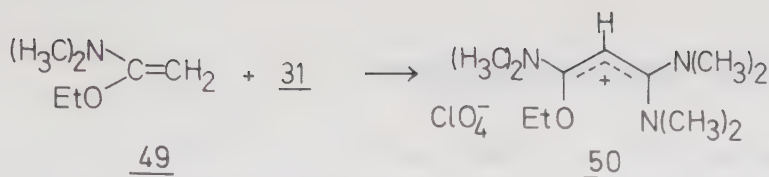


Tabelle 4 Physikalische Daten von 25a,b, 46 und 48

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm) (ε)
<u>25a</u>	140-141	1545	2.55 (6H; s) 3.30 (12H; s) 4.71 (1H; s)	368 (21652)
<u>25b</u>	55-57	1520	1.36 (6H; t) 3.03 (4H; q) 3.33 (12H; s) 4.85 (1H; s)	371 (21362)
<u>46</u>	82-83	1520	2.53 (6H; s) 3.32 (9H; s) 3.05 (2H; m) 3.85 (2H; m)	
<u>48</u>	190-191	1555	3.22 (6H; s) 3.50 (4H; m) 4.05 (4H; m) 5.50 (1H; s)	

1.2.3.3 Acylierung von Keten-O.N-acetalen

Auch Keten-O.N-acetale reagieren bereitwillig nach dem beschriebenen Muster. Als Beispiele wurden folgende Umsetzungen von 49 zu 50 und 51 gewählt (Tabelle 5):



51 ist ausnahmsweise ein hellgelbes Öl, das nur sehr schwer von Lösungsmitteln zu befreien ist, dann aber zufriedenstellende Werte bei der Elementaranalyse ergibt.

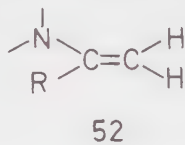
Tabelle 5 Physikalische Daten von 50 und 51

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm) (ε)
<u>50</u>	99-100	1575	1.40 (3H; t) 3.05 (18H; s) 3.86 (1H; s) 3.98 (2H; q)	320 (449)
<u>51</u>	Öl	1540 1590	1.37 (6H; m) 2.70- 3.48 (14H; m) 4.23 (2H; q) 4.53 (1H; s)	

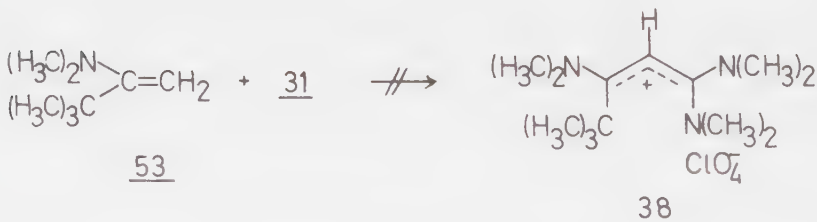
1.2.4 Acylierung von Enaminen

Die Basizität von Enaminen wird durch β -Alkylsubstituenten erniedrigt, durch α -Alkylsubstituenten aber erhöht⁴⁹.

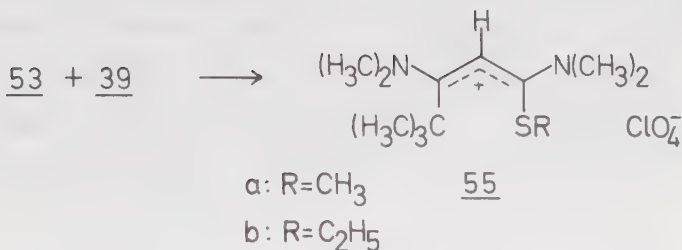
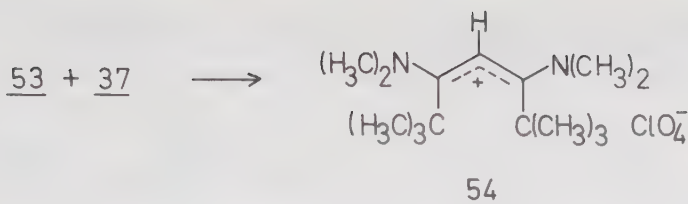
Von Enaminen des Typs 52 sind jedoch in der Literatur nur wenig Umsetzungen beschrieben.



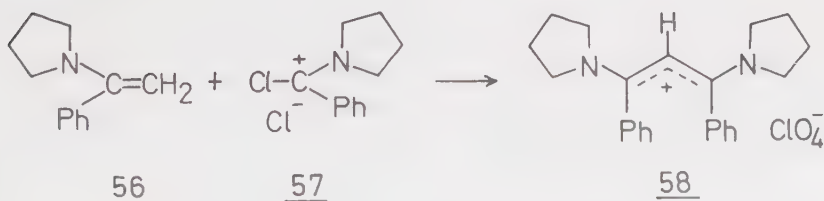
N,N-2.2-Tetramethyl-1-methylen-propylamin 53 reagiert nicht mit dem Chlorformamidiniumchlorid 31.



Das Allylsalz 38 ist also auf diesem Weg nicht herstellbar. Mit dem reaktiveren Amidchlorid 37 und dem Alkylthioformamidchlorid 39 kommt es zur gewünschten Reaktion. Es entstehen die Verbindungen 54 und 55 (Tabelle 6).



α -Pyrrolidino-styrol (56) lässt sich mit Pyrrolidinobenzamidchlorid 57 zu 58 umsetzen (Tabelle 6).



Zur Herstellung von 56 sei angemerkt, daß die von Weingarten entwickelte Titantetrachloridmethode⁵⁰ auf Acetophenon anwendbar ist. Man kann daher die wesentlich aufwendigere Herstellung von 56 aus Triaminoboran⁵¹ umgehen.

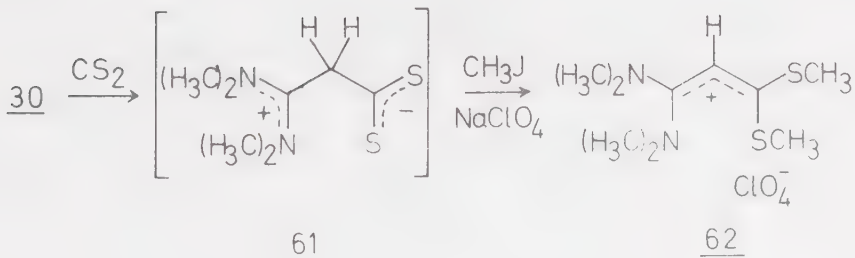
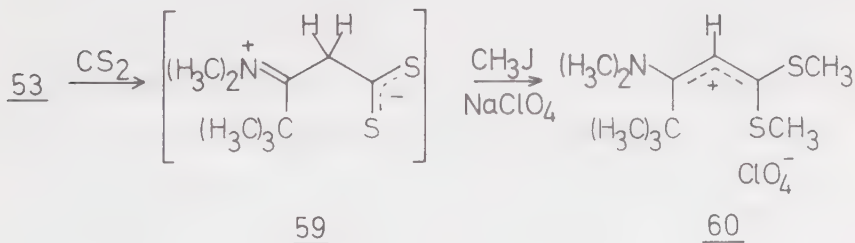
Tabelle 6 Physikalische Daten von 54, 55a,b und 58

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm) (ε)
<u>54</u>	164-165	1520	1.45 (18H; s) 3.21 (12H; s) 5.10 (1H; s)	370 (15807)
<u>55a</u>	105-107	1530	1.40 (9H; s) 2.51 (3H; s) 3.14 (6H; s) 3.27 (6H; s) 4.71 (1H; s)	368 (18366)
<u>55b</u>	96-97	1550	1.42 (9H; s) 1.43 (3H; t) 3.20 (6H; s) 3.26 (2H; q) 3.32 (6H; s) 4.90 (1H; s)	369 (17813)
<u>58</u>	192-193	1540	2.05 (8H; m) 3.13 (4H; m) 3.86 (4H; m) 5.53 (1H; s) 6.95 (10H; m)	

Umsetzung von 30 und 53 mit Schwefelkohlenstoff

Um zu Allyl-Kationsystemen mit zwei Alkylthiosubstituenten am C-3 zu gelangen, konnte nicht vom Chlorierungsprodukt des Trithiokohlensäuredialkylesters ausgegangen werden, da es instabil ist und sofort Alkylhalogenid abspaltet. Es wurde deshalb auf dipolare Zwischenprodukte zurückgegriffen, die nach Gompper und Wetzels⁵² bei der Umsetzung von Enaminen aus cyclischen Ketonen mit Schwefelkohlenstoff isoliert werden konnten.

Die aus 53 und 30 mit Schwefelkohlenstoff bei -60°C gebildeten Primärprodukte 59 und 61 waren so instabil, daß sie sich nicht isolieren ließen. Aus den öligen Addukten entstanden dann mit Methyljodid in mäßigen Ausbeuten die Salze 60 und 62.



Während 60 kristallisiert (Tabelle 7), stellt 62 ein unreines Öl dar, das nur durch IR- und PMR-spektroskopische Daten charakterisiert werden kann.

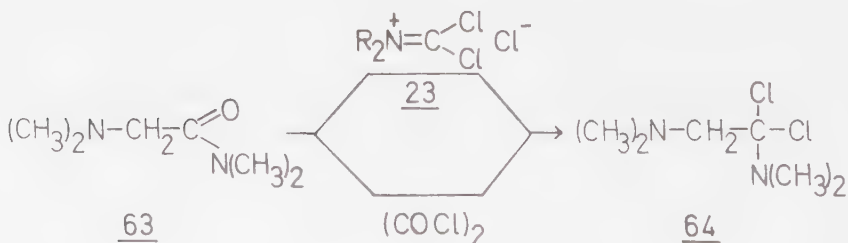
Tabelle 7 Physikalische Daten von 60

Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm) (ε)
89-90	1550 1625	1.50 (9H; s) 2.53 (6H; s) 3.76 (6H; d) 6.20 (1H; s)	345 (4194)

1.2.5 Pentakis-dialkylamino-allylsalze

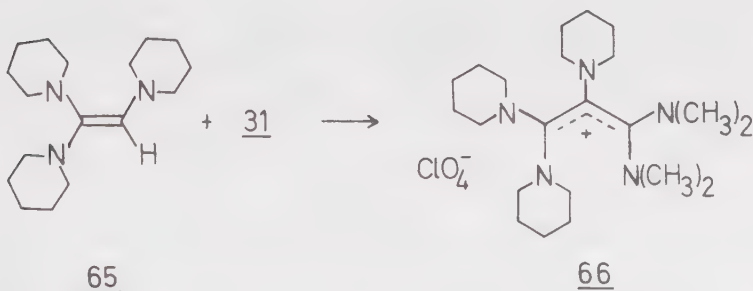
Allyl-Kationen mit fünf Donorsubstituenten sind bisher nicht beschrieben worden.

Die Kondensation von Dichlormethylen-ammoniumchlorid 23 mit Tetramethylglycinamid 63 gelang nicht (vgl. Abschnitt 1.2.1, S.12). Man erhält stattdessen das Amidchlorid 64, das auch bei der Umsetzung mit Oxalylchlorid entsteht.



Da Enamine zu Diamino-allylsalzen und Ketenaminale zu Triamino- und Tetraamino-allylsalzen umgesetzt werden konnten, sollten sich Triaminoethylene ebenfalls acylieren lassen. Bekannt sind Trimorpholino- und Tripiperidino-ethylen⁵³. Ersteres erwies sich als zu wenig reaktiv. Eine Acylierung mit dem Chlorformamidiniumchlorid 31 war nicht zu beobachten.

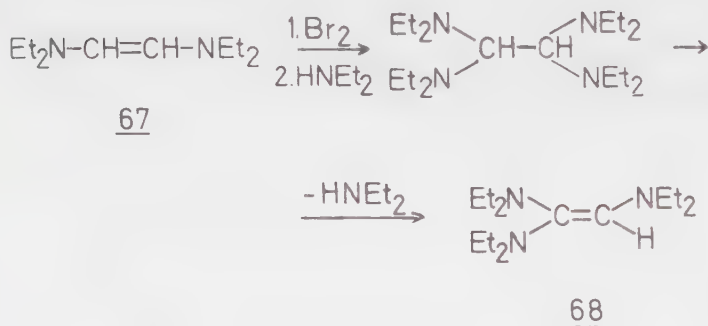
Tripiperidino-ethylen (65) reagierte dagegen mit 31 in Methylenchlorid/Ether in Gegenwart von Triethylamin zum Pentaamino-allylperchlorat 66.



Das Perchlorat 66 kann man aus Methanol/Ether kristallin erhalten. Wie die Elementaranalyse zeigt, läßt sich Methanol nicht restlos aus den Kristallen entfernen. Die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton bei 37°C ergibt für 66 ein Molekulargewicht von 478.

Das Molekülmodell von 66 zeigt, daß sich die fünf Amino-gruppen außerordentlich stark sterisch behindern.

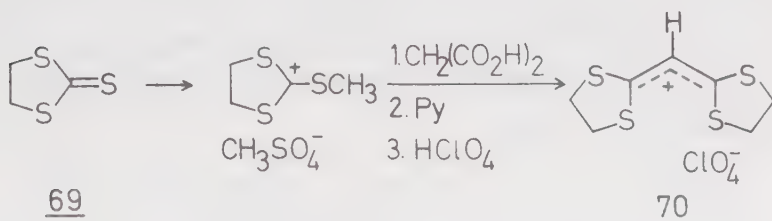
Das bei Raumtemperatur in Deuteriochloroform gemessene PMR-Spektrum weist drei verbreiterte Singulettts bei $\delta = 1.79$ 2.48 3.63 (Intensitätsverhältnis 24:6:12) auf. 1.2-Bis-diethylamino-ethylen (67) läßt sich auf dem von Duhamel⁵⁴ beschriebenen Weg in Tris-diethylamino-ethylen (68) umwandeln.



68 ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Werte der Elementaranalyse sind deshalb nicht ganz befriedigend. Bei der Umsetzung von 68 mit Chlorformamidiniumchlorid war kein kristallines Produkt zu erhalten. Versuche zur Kristallisation schlugen fehl. Aus dem PMR-Spektrum des Rohprodukts konnte man erkennen, daß bei Versuchen, durch Umfällen zu einem reinen Produkt zu kommen, Diethylamino-gruppen abgespaltet wurden.

1.2.6 Kondensationsreaktionen mit Malonsäure

Zur Herstellung symmetrischer Methincyanine erhitzte Kendall⁵⁵ Verbindungen wie 2-Alkylthioquinolin oder 2-Alkylthiobenzthiazol mit Alkyltosylaten, Malonsäure und Pyridin. Wagner⁵⁶ konnte diese Methode erfolgreich auf Ethylentri-thiocarbonat 69 übertragen. Durch geringe Verbesserungen in der Versuchsdurchführung ließ sich 70 in Ausbeuten von 50-60 % erhalten (Tabelle 8).



Nicht erfolgreich waren die Versuche Tetraalkylthioharnstoff oder Ethylencarbonat nach der "Malonsäuremethode" umzusetzen.

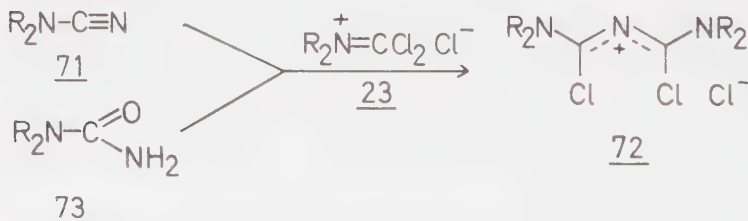
Tabelle 8 Physikalische Daten von 70

Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (DMSO-d ₆) δ (ppm)	UV (DMSO) λ max(nm)
251 Zers.	1475	4.13 (8H; s) 8.10 (1H; s)	421

2 Donorsubstituierte 2-Aza-allyl-Kationen

2.1 Allgemeines

Da nur wenige Vertreter der Azacyanine - ein oder mehrere CH-Glieder in der Polymethinkette sind durch Stickstoff ersetzt - einen Sensibilisierungseffekt aufweisen, wurde diese Substanzklasse relativ wenig untersucht. Viehe⁵⁷ beschrieb die Umsetzung von Cyanamid 71 mit Dichlormethylen-ammoniumchlorid 23 zum Chlor-N-(chlor-dimethylaminomethylen)-N'-dimethylformamidiniumchlorid (72). Towae⁵⁸ erhielt 72 durch Kondensation von 23 mit N.N-Dimethylharnstoff (73).



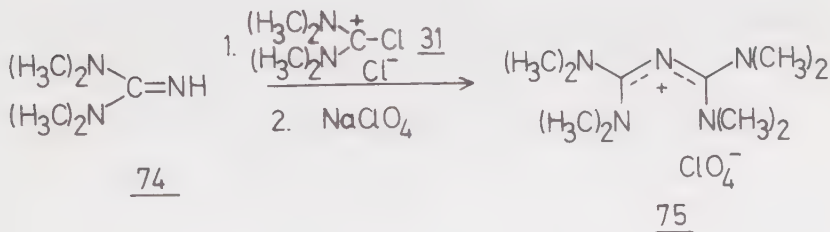
72 läßt sich mit Dimethylamin zum Octamethyl-biguanidinium-perchlorat umsetzen.

Tetraalkyl-guanidine können als aza-analoge Ketenaminale und Dialkylamidine als aza-analoge Enamine aufgefaßt werden. Sie sollten deshalb analog den Ketenaminalen und Enaminen am Iminostickstoff acylierbar sein und nach dem beschriebenen Reaktionsmuster 2-Aza-allyl-Kationensysteme leicht zugänglich machen.

2.2 Synthese durch Acylierung von Tetramethylguanidin

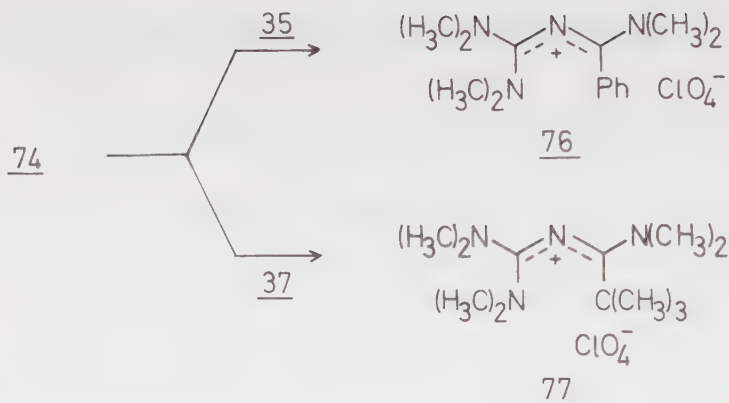
2.2.1 Umsetzung mit Chlorformamidiniumchlorid

Gibt man zwei Äquivalente Tetramethylguanidin (74) bei 0°C langsam zu einer Lösung von einem Äquivalent Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (31) in wasserfreiem Methylenchlorid, erhitzt anschließend eine Stunde zum Sieden und behandelt nach Entfernen des Lösungsmittels den hygroskopischen Rückstand mit einer konzentrierten Natriumperchloratlösung, so erhält man das kristalline Tetrakis-dimethylamino-2-aza-allylperchlorat (75) (Tabelle 9).



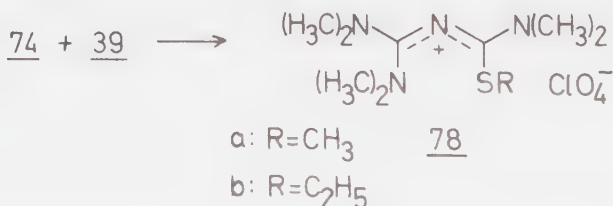
2.2.2 Umsetzung mit Amidchloriden

Wie Chlorformamidiniumchlorid reagieren auch die reaktiveren Amidchloride 35 und 37 mit 74 zu den 2-Aza-allylsalzen 76 und 77 (Tabelle 9).



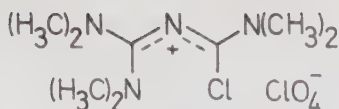
2.2.3 Umsetzung von Alkylthioformamidchloriden

Aus den Alkylthioformamidchloriden 39a und b und dem Guanidin 74 entstehen entsprechend die alkylthiosubstituierten 2-Aza-allylsalze 78a und b (Tabelle 9).



2.2.4 Umsetzung mit Dichlormethylen-ammoniumchlorid

Läßt man Dichlormethylen-ammoniumchlorid wie unter 2.2.1 beschrieben mit 74 reagieren, so erhält man das Chlor-triamino-2-aza-allylsalz 79 (Tabelle 9).



79

Tabelle 9 Physikalische Daten der 2-Aza-allylsalze 75-79

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm) (ε)
<u>75</u>	193-194	1540 1590	3.0 s	245 (24838)
<u>76</u>	93-94	1525 1595	2.83 (12H; s) 3.14 (3H; s) 3.35 (3H; s) 7.50 (5H; m)	265 (14479)
<u>77</u>	95-97	1545 1590	1.38 (9H; s) 3.0 (12H; s) 3.25 (6H; s)	244 (12997)
<u>78a</u>	98-99	1550 1590	2.40 (3H; s) 3.08 (12H; s) 3.35 (6H; s)	245 (14375)
<u>78b</u>	91-93	1560	1.35 (3H; s) 3.05 (12H; s) 3.34 (6H; s) 2.12 (2H; q verdeckt)	255 (16347)
<u>79</u>	105-106	1540 1600 1650	3.14 (12H; s) 3.40 (6H; d)	

2.3 Synthese durch Acylierung des Amidins 80

Das im Vergleich zum Tetramethylguanidin (74) weniger basische Amidin 80 reagiert nicht mit Chlorformamidinium-chlorid 31. Mit dem reaktiveren Amidchlorid 81 und dem Alkylthioformamidchlorid 39 kommt es zur gewünschten Reaktion. Es entstehen die Verbindungen 82 und 83 (Tabelle 10).

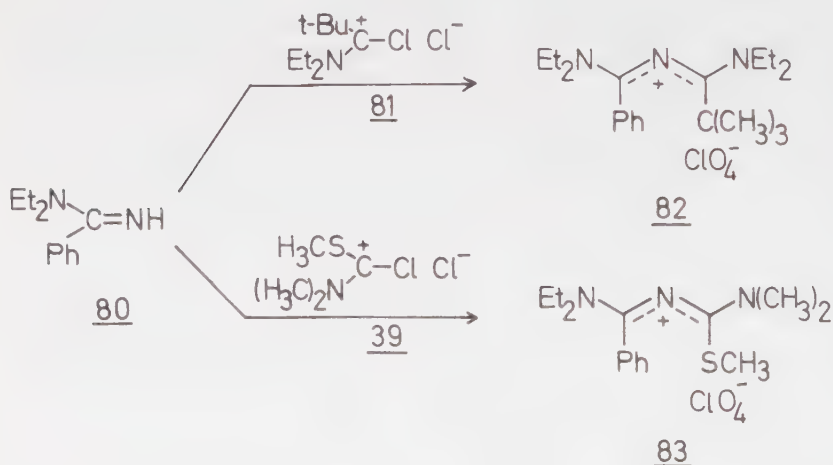


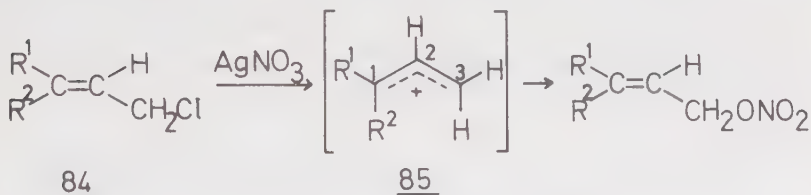
Tabelle 10 Physikalische Daten von 82 und 83

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm^{-1}	PMR (CDCl_3) δ (ppm)
<u>82</u>	84-85	1500 1610	1.29 (24H; m) 3.45 (9H; m) 7.53 (5H; m)
<u>83</u>	81	575 625	1.31 (6H; t) 2.46 (3H; s) 3.32 (10H; m) 7.59 (5H; m)

3 Untersuchungen zur Struktur donorsubstituierter Allyl- und 2-Aza-allyl-Kationen

3.1 Allgemeines

Nach theoretischen Betrachtungen^{59,60} ist in den Kationen 85 eine große Bindungsordnung zwischen C-1 und C-2 und damit eine hohe Rotationsbarriere zu erwarten. Das wird dadurch bestätigt, daß die Hydrolyse der Allylchloride 84 unter Konfigurationserhalt verläuft⁶¹.



Deno wies durch seine Untersuchungen⁶² eine planare Struktur für Allyl-Kationen nach. Aufgrund der ¹³C-NMR-Spektren von Allyl-Kationen in "Magic-Acid"⁶³ konnte Olah eine 1.3-Wechselwirkung, wie sie in Struktur 87 angedeutet ist, ausschließen. Die Formel 86 beschreibt somit die Struktur der Allyl-Kationen am besten⁶⁴.

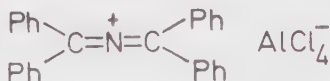


86



87

2-Aza-allyl-Kationen sind bisher kaum untersucht worden. Lediglich Samuel und Wade⁶⁵ schrieben 1968 dem Tetraphenyl-2-aza-allyl-Kation 88 eine lineare Struktur zu, da im IR-Spektrum von 88 eine Bande bei 1845 cm^{-1} erscheint.

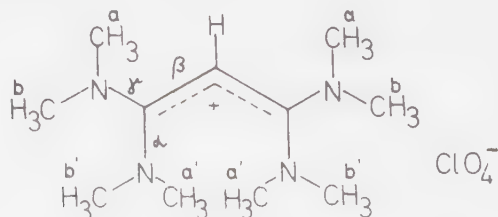


88

Die in dieser Arbeit untersuchten donorsubstituierten Allyl-Kationen und 2-Aza-allyl-Kationen weisen demgegenüber interessante Besonderheiten auf.

3.2 Diskussion der PMR-Spektren

Im Spektrum des Tetrakis-dimethylamino-allylperchlorats 18 fand Lach⁴⁵ bei Raumtemperatur nur ein Singulett für die Protonen der Dimethylaminogruppen; bei -55°C jedoch drei Signale (Intensitätsverhältnis 2:1:1; Abbildung 1). Lach erklärte diese Aufspaltung durch Einfrieren der Rotationen um die Bindungen α und β .



18

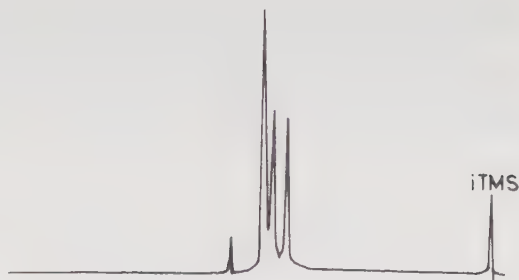
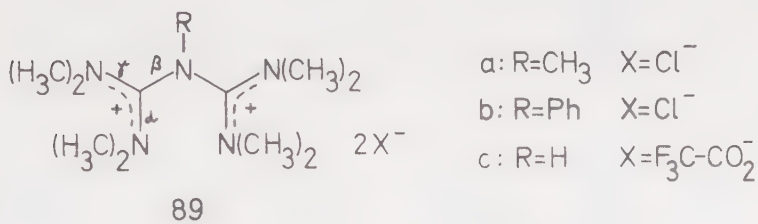


Abbildung 1 PMR-Spektrum von 18 bei -55°C in CD_2Cl_2

Mit dem Salz 18 verwandt sind die Biguanidin-Dikation-Salze 89a und b, die Bauer⁶⁶ untersucht hat. Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen PMR-Spektren von 89a und b deutete er damit, daß mit sinkender Temperatur zuerst die Rotationen um die Bindungen γ und β und dann die um die Bindungen α einfrieren.



Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Tetrakis-dimethylamin-2-aza-allylsalz 72 mit Trifluoressigsäure zum Dikation 89c protoniert. Im PMR-Spektrum (Raumtemperatur) findet sich für die Protonen der Dimethylaminogruppen nur ein Signal. Daraus muß auf freie Drehbarkeit der Aminogruppen geschlossen werden.

89b ist das Aza-analogen zu 90, dessen in o-Dichlorbenzol aufgenommene PMR-Spektren bei den Temperaturen 40°C, 80°C, 99°C und 136°C die Abbildung 2 zeigt.

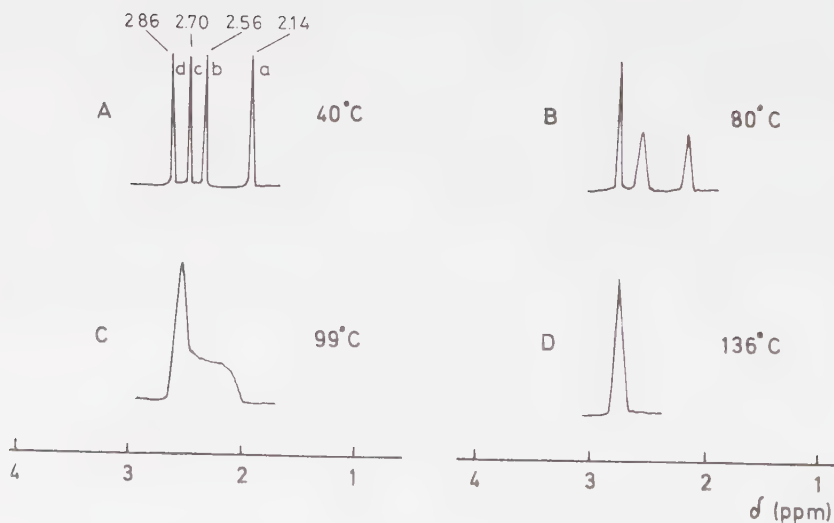
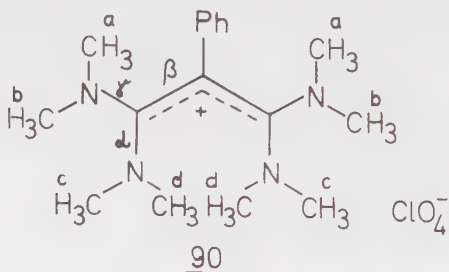


Abbildung 2 PMR-Spektren von 90 in o-Dichlorbenzol

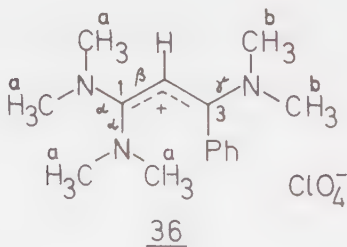
Bei Raumtemperatur treten im Spektrum von 90 vier gleich-intensive Signale bei $\delta = 2.14, 2.56, 2.70$ und 2.86 auf (Abbildung 2A). Das ließe sich mit einem planaren, starren Molekül vereinbaren. (Das Molekülmodell läßt allerdings vollständig planare Anordnung nicht zu.) Unter Berücksichtigung des Anisotropieeffekts des Phenylrestes ist den Protonen der Methylgruppe a das Signal bei höchstem Feld ($\delta = 2.14$) zuzuordnen⁶⁷. Da von der Waals-Pressung der Methylgruppen d im PMR-Spektrum eine Entschirmung bewirkt^{68,69}, kann das Signal bei $\delta = 2.86$ den Protonen der sterisch am stärksten gehinderten Methylgruppe d zugeordnet werden.

Bei Temperaturerhöhung der Probenlösung fallen zunächst die Signale bei $\delta = 2.70$ und 2.86 (Abbildung 2B) und dann die Signale bei $\delta = 2.14$ und 2.56 zusammen (Abbildung 2C und 2D). Die Koaleszenz der Signale bei $\delta = 2.70$ und 2.86 im Spektrum bei 80°C zeigt, daß bei dieser Temperatur die Barriere der Rotation um die Bindung α überwunden ist. Die Signale bei $\delta = 2.14$ und 2.56 sind bei 80°C schon etwas verbreitert. Ihre Koaleszenz erfolgt bei 99°C . Daraus ist auf eine Rotation um die Bindung β zu schließen. Erst bei 140°C ist auch die Drehung um die Bindung γ frei. Das Spektrum zeigt jetzt nur noch ein scharfes Signal für sämtliche Protonen der Methylgruppen.

Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen überein, die Bauer bei der Untersuchung des Biguanidin-Dikations 89b erhielt.

Das 80°C-Spektrum des Kations 90 (Abbildung 2B) gleicht dem -55°C-Spektrum des Kations 18 (Abbildung 1). Daraus darf man schließen, daß auch beim Allyl-Kation 18 bei -55°C zuerst die Rotationen um die Bindungen β und γ^* einfrieren und nicht, wie Lach⁴⁵ angenommen hatte, die um α . Durch weiteres Abkühlen der Probenlösung von 18 sollten schließlich vier Signale von gleicher Intensität zu erhalten sein. Aufnahmen der PMR-Spektren bei tieferen Temperaturen scheiterten jedoch an der Schwerlöslichkeit von 18 in Methylenchlorid unterhalb von -60°C.

Ein anderes Bild zeigt das Allylsalz 36. Die angegebene Struktur ergibt sich anhand des Molekülmodells als die sterisch am wenigsten gehinderte.



Im 40°C-Spektrum von 36 (Abbildung 3A) erscheinen zwei Signale in dem für Protonen von Dimethylaminogruppen zu erwartenden Bereich (Intensitätsverhältnis 2:1). Bei -25°C spaltet das Signal mit der geringeren Intensität in zwei Sig-

nale auf (Abbildung 3C). In Übereinstimmung mit den später dargestellten Ergebnissen von MO-Rechnungen läßt sich dieser Effekt so erklären, daß bei -25°C nur die Rotation um die Bindung γ eingefroren ist, während um die Bindungen α und β freie Rotation erfolgt. Nach den bekannten Näherungsformeln⁷⁰ kann die Energiebarriere ΔG^* der Rotation um γ zu 13 ± 0.4 kcal/mol abgeschätzt werden.

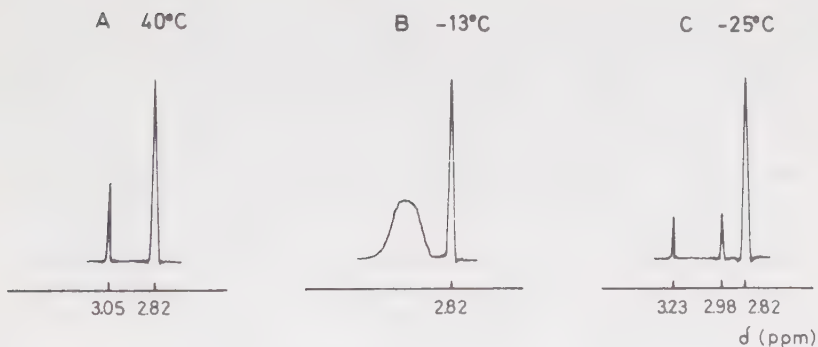
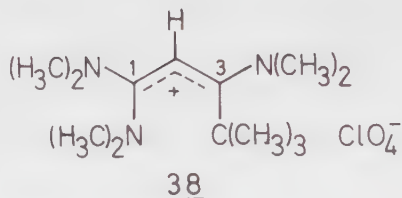


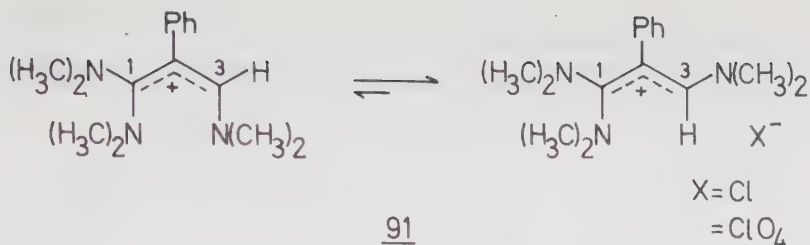
Abbildung 3 PMR-Spektren von 36 in CDCl_3 bei den Temperaturen 40°C , -13°C und -25°C

Ähnlich wie die Verbindung 36 verhält sich auch das Allyl-perchlorat 38.

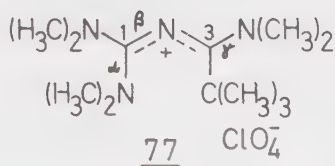
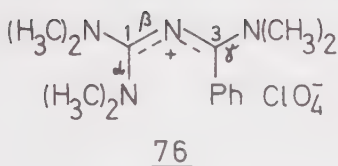
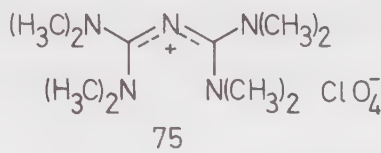


Das PMR-Spektrum von 38 zeigt bei Raumtemperatur die Protonen sämtlicher Dimethylaminogruppen allerdings nur als ein Signal bei $\delta = 3.09$ (siehe Tabelle 2, S. 19). Offensichtlich besitzen die Protonen der an C-1 oder C-3 gebundenen Dimethylaminogruppen zufällig die gleiche chemische Verschiebung. Bei -55°C beobachtet man eine Aufspaltung in drei Signale, entsprechend dem -25°C -Spektrum von 36 (Abbildung 3C). Infolge zu geringer Auflösung des Spektrums liegen die Signale nahe beisammen, wodurch die Energiebarriere der Rotation nur grob zu $\Delta G^{\ddagger} = 11 \pm 1$ kcal/mol abgeschätzt werden kann.

Im PMR-Spektrum des Kations 91 haben Taub und Mitarbeiter⁷¹ die gleichen Erscheinungen beobachtet, wie sie oben in den Spektren von 36 und 38 beschrieben sind. Auch bei 91 liegt das Signal der Methylprotonen der 3-Dimethylamino-gruppe bei tieferem Feld als das Signal der Methylprotonen der 1-Dimethylaminogruppen. Im übrigen wird bei 91 im Gegensatz zu 36 und 38 cis-trans-Isomerie gefunden (Verhältnis 3:2):



Die PMR-Spektren der 2-Aza-allyl-Kationen 75, 76 und 77 (Tabelle 9, S. 37) gleichen im wesentlichen denen der Allyl-Kationen 18, 36 und 38.



Im Spektrum von 75 zeigen sämtliche Protonen der Methylgruppen auch bei der tiefstmöglichen Temperatur (-58°C) nur ein scharfes Signal. Selbst bei dieser Temperatur bleibt offenbar die freie Drehbarkeit um alle Bindungen erhalten. Das 2-Aza-allylsalz 76 entspricht strukturell dem Allylperchlorat 36. Im PMR-Spektrum von 76 bei 160°C erscheinen zwei Signale im Bereich der Dimethylamino-

Protonen (Intensitätsverhältnis 2:1) (vgl. Abbildung 3A). Bei Raumtemperatur spaltet das Signal mit der geringeren Intensität in zwei Signale auf (vgl. Abbildung 3C); d.h. die Drehung um die Bindung γ ist bei Raumtemperatur blockiert. Der Koaleszenzpunkt der beiden Signale liegt bei 92°C ($\Delta G^\ddagger = 19 \pm 0.1$ kcal/mol).

Analoge Verhältnisse wie bei 76 findet man beim 2-Azaallylsalz 77. Die Koaleszenz der beiden Signale für die Protonen der an C-3 gebundenen Dimethylaminogruppe liegt hier bei -31°C ($\Delta G^\ddagger = 12 \pm 0.1$ kcal/mol).

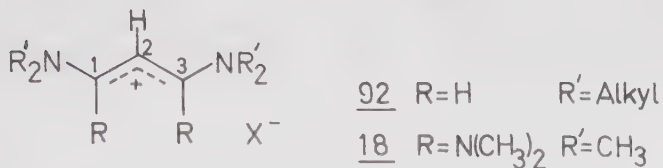
(Allerdings tritt das bei 38 gefundene (siehe S. 46) zufällige Zusammenfallen der Signale für die Protonen sämtlicher Dimethylaminogruppen bei 77 nicht auf.)

3.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Anhand der ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich vor allem dann Einsichten in die Bindungsverhältnisse sowie die Elektro-nenverteilung im Grundzustand von Molekülen gewinnen, wenn strukturell ähnliche Moleküle miteinander verglichen werden^{72,73}. Stothers⁷³ und Olah^{74,75} haben auf die Korrelierbarkeit der Werte der chemischen Verschiebung von ^{13}C -NMR-Spektren mit berechneten Ladungsverteilungen hingewiesen.

Dähne et al.⁷⁶ schlossen aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Cyaninsalze 92 auf die negative Partialladung am C-2, was mit MO-Berechnungen von Salem⁷⁷, Clark und Armstrong⁷⁸

übereinstimmt, die auf einen gewissen Anteil der Grenzstruktur C am Grundzustand von Allyl-Kationen hindeuten.



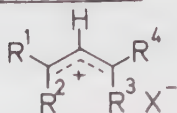
Im Allylsalz 18 ist der negativierende Effekt der vier Dimethylaminogruppen auf C-2 noch stärker als in 92 und bewirkt eine Hochfeld-Verschiebung für das Signal von C-2 (vgl. Tabelle 11). Aus Tabelle 11 läßt sich folgende Sequenz der Donorstärken der Substituenten am C-1 und C-3 entnehmen:

Dialkylamino > Morpholino > Alkylthio > Chlor

Die Reihenfolge stimmt mit der chemischen Erfahrung überein (Hammett σ^+ -Werte, Reaktionsgeschwindigkeiten der elektrophilen, aromatischen Substitution)^{79,80}.

Auffallend bei dem Vergleich von 18 und 92 (Tabelle 11) ist, daß die Ethoxygruppe ein besserer Donor zu sein scheint als die Dimethylaminogruppe. Dieser Effekt ist mit einer sterischen Resonanzhinderung für die im Ver-

Tabelle 11

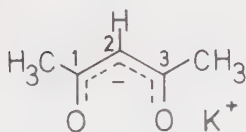


^{13}C -chemische Verschiebungen von Allyl-Kationen (in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard; aufgenommen in CDCl_3)

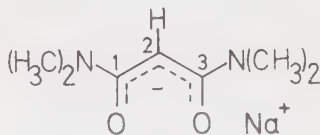
Verb.	$\begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \text{R}^4 \\ \text{R}^3 \end{smallmatrix}$	C-2	C-1/C-3	
<u>4b</u>	SEt SEt	SEt SEt	115.6	189.4	
<u>70</u>	CH_2S CH_2S	CH_2S CH_2S	112.4	195.9	in DMSO
<u>22a</u>	Morph. SCH_3	Morph. SCH_3	107.1	163.1	
<u>15</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ H	90.8	163.7	in DMSO
<u>54</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ t.Bu	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ t.Bu	90.0	182.3	
<u>21</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Cl	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Cl	89.5	159.1	
<u>25a</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ SCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ SCH_3	88.7	176.6	
<u>36</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Ph	86.8	170.9/167.0	
<u>42a</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ SCH_3	84.6	169.2	
<u>38</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ t.Bu	83.6	177.1/169.6	
<u>18</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	72.4	169.1	
<u>93</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OEt	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OEt	66.4	170.6	

gleich zur Alkoxygruppe größere Dialkylaminogruppe erklärbar. Entsprechend beobachtete Sauer und Kolbinger⁸¹, daß die Reaktivität von Keten-O.N-acetalen gegenüber Dimethyltetrazin größer ist als die von Ketenaminalen.

In diesem Zusammenhang muß auf Ähnlichkeiten in den ^{13}C -NMR-Spektren des Allyl-Kation-Salzes 15 und des Allyl-Anion-Salzes 94 aufmerksam gemacht werden. Sowohl in 15 als auch in 94 ist das C-2 sehr stark abgeschirmt; bei 94 wird das Signal für das C-2 bei $\delta = 101.0$ ppm gefunden^{82,83}. Analoges ist beim Salz 95 (C-2: $\delta = 62.0$; C-1/3: $\delta = 172.1$) zu beobachten⁸⁴: die chemischen Verschiebungen von C-2 bzw. C-1/3 entsprechen denen bei den iso- π -elektronischen Kationen 18 und 93.



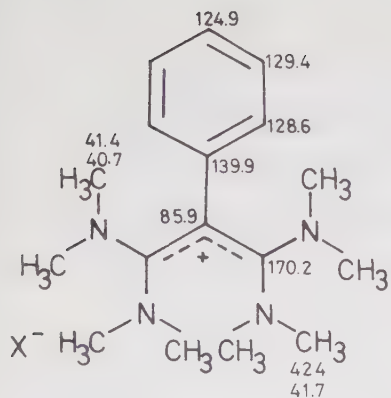
94



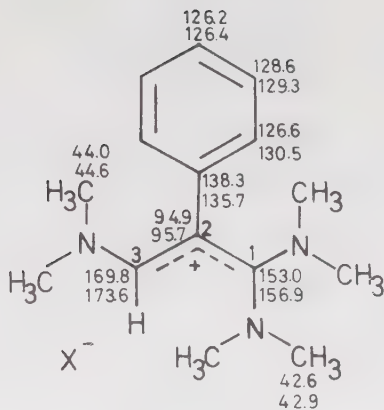
95

Ein weiteres Maß für die Größe der negativen Ladung am C-2 von donorsubstituierten Allyl-Kationen sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der C-Atome in den Phenylresten

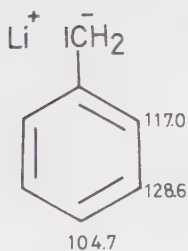
der Allylsalze 90 und 91. Als Standard seien die chemischen Verschiebungen für die o- und p-C-Atome des Benzyl-Lithiums 96 und Benzyl-Kaliums 97 in Tetrahydrofuran⁸⁵ verwendet. Wie die Abbildung 4 zeigt, ist die in die Phenylgruppen übertragene negative Ladung bei 90 größer als bei 91, in beiden nicht sehr viel kleiner als bei 96.



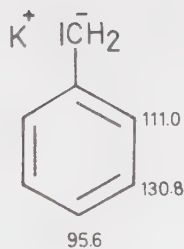
90



91



96



97

Abbildung 4

^{13}C -chemische Verschiebungen von 90, 91, 96 und 97; ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard; (Die zwei Angaben bei 91 beziehen sich auf die Stereo-Isomeren in bezug auf die Bindung C-2/C-3 (vgl.S.46))

3.4 Theoretische Aspekte

3.4.1 HMO-Berechnungen

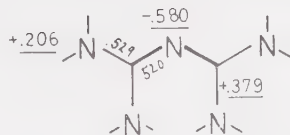
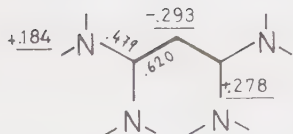
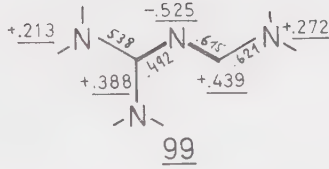
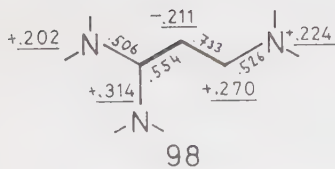
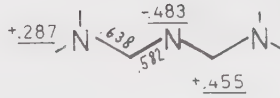
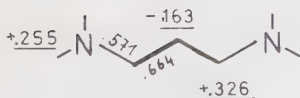
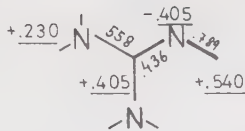
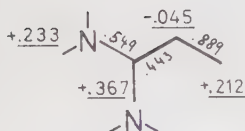
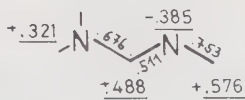
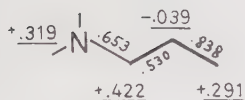
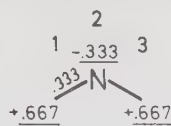
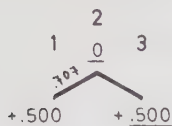
Obwohl das auf der Topologie der Moleküle aufgebaute HMO-Modell nur grobe Aussagen liefert, stehen die Ergebnisse in Einklang mit den beobachteten Eigenschaften der realen Moleküle, wie die Tabelle 12 und die anschließende Diskussion für die Allyl- und 2-Aza-allyl-Kationen ergeben. So steht der Befund, daß die berechnete negative Ladung an C-2 bei steigender Zahl von Donorsubstituenten an C-1/3 zunimmt, in Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Abschnitt 3.3).

Beim Triamino-allyl-Kation 98 (Tabelle 12) ist die berechnete positive Ladung am C-1 größer als am C-3, was auch aus den ^{13}C -NMR-Spektren von 36 und 38 (Tabelle 11) hervorgeht. Bei ladungskontrollierter Reaktion sollte ein Nucleophil deshalb am C-1 angreifen. Die in Abschnitt 4.4 beschriebene Reaktion von Natriumamid mit dem Allylsalz 38 bestätigt diese Erwartung. Das Aminostickstoffatom am C-3 ist sowohl beim Allylsystem 98 (Tabelle 12 links), wie auch beim 2-Aza-allylsystem 99 (Tabelle 12 rechts) am positivsten, was mit den in Abschnitt 3.2 diskutierten FMR-Spektren in Einklang steht: Die Protonen der Dimethylamino-gruppen am C-3 erscheinen bei tieferem Feld als die der am C-1 gebundenen Dimethylaminogruppen.

Tabelle 12 HMO-Rechnung der π -Ladungsdichten q und der Bindungsordnungen mit Standardparametern*)

Allyl-Kationen

2-Aza-allyl-Kationen



*) $\alpha_{\dot{N}} = \alpha + 1.5\beta$; $\alpha_{\dot{N}} = \alpha + 10\beta$; $\beta_{C-N} = 10\beta$.

Die berechneten Bindungsordnungen von 99 (Tabelle 12) ergeben den höchsten Wert für die C-3/N Bindung. Das ist mit der experimentell gefundenen Rotationsbarriere der Bindung γ (C-3/N) in den Molekülen 76 und 77 (vgl. Abschnitt 3.2) vereinbar.

3.4.2 STO - 3G - Rechnungen *)

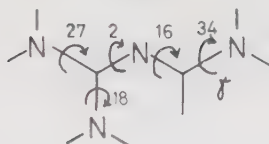
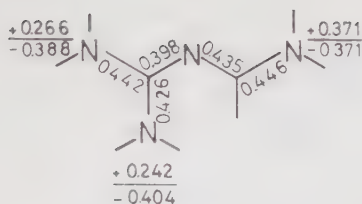
Ein verfeinertes Bild von der Struktur donorsubstituierter Allyl-Kationen erhält man durch ab initio-Rechnungen. Als Modell für 76 und 77 (siehe S. 47) wurde von Wagner das Triamino-2-aza-allyl-Kation 99 mit der STO-3G-Näherung berechnet (siehe Abbildung 5).

Das STO-3G-Molekül-Diagramm entspricht weitgehend dem HMO-Moleküldiagramm. Als Maß für die in 76 und 77 zu erwartenden Rotationsbarrieren wurde die Energieänderung für alle in 99 möglichen Rotationen um 90° berechnet (Abbildung 5B). Die höchste Barriere wird für die Bindung γ gefunden. Die in Abschnitt 3.2 diskutierte Temperaturabhängigkeit der Spektren von 76 und 77 stimmt mit diesem Ergebnis überein.

*) Durchgeführt am Leibnitz-Rechenzentrum München von Dr. H.U. Wagner mit dem Gaussian 70-Programm:
3 Gauss Funktionen pro Slater-Type-Orbital

A

B



99

99

Abbildung 5

A: Moleküldiagramm für 99 nach STO-3G

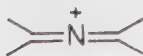
B: Energieverlust in kcal/mol bei einer Rotation der Substituenten jeweils um 90°

(Die Werte an den Bindungen geben die Überlappungspopulation nach Mulliken, die über dem Strich die π -Ladung und die unter dem Strich die Gesamtladung wieder.)

Prinzipiell gibt es für 2-Aza-allyl-Kationen die zwei Strukturen 100 und 101. 101 verhält sich strukturell zum Allen 102 wie das Nitroxyl-Kation (103) zum Kohlendioxid (104) (In den IR-Spektren erscheinen die Banden für 103 bzw. 104 bei 2358 cm^{-1} bzw. bei 2348 cm^{-1} ⁸⁶).



100



101



102



103



104

Nach den in Abbildung 6 dargestellten STO-3G-Ergebnissen ist beim unsubstituierten 2-Aza-allyl-Kation die Form 101 stabiler als 100. Den einzigen Hinweis dafür liefern Samuel und Wade⁶⁵ mit der Angabe einer Bande bei 1845 cm^{-1} für das Tetraphenyl-Derivat. Für das triaminosubstituierte System ergibt die STO-3G-Rechnung eine Bevorzugung der planaren Form 99. Die im Abschnitt 3.2 beschriebenen Befunde sind mit dieser planaren Form besser zu vereinbaren als mit einer linearen entsprechend 101, insbesondere die Banden bei 1595 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} in den IR-Spektren von 76 und 77 (vgl. Tabelle 10).

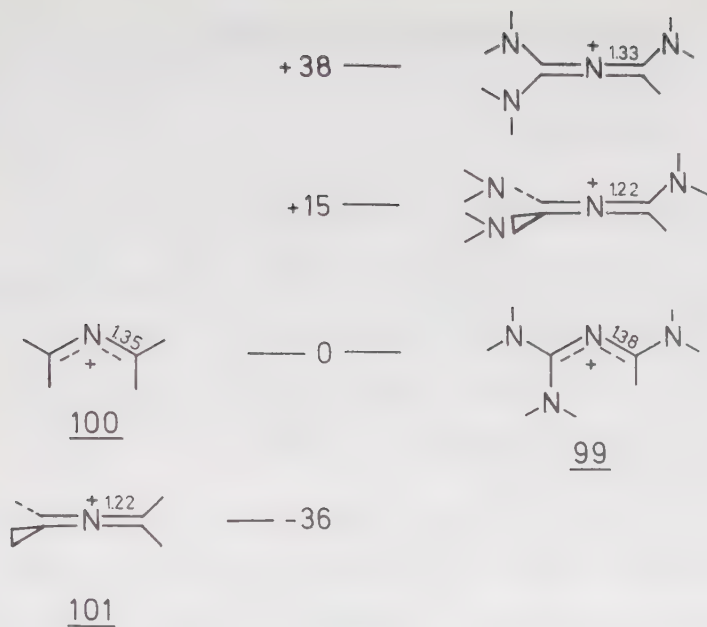


Abbildung 6 Relative Energien von 2-Aza-allyl-Kationen
in kcal/mol nach STO-3G, Bindungslängen in Å

4 Synthese elektronenreicher Allene

4.1 Allgemeines

Monoaminosubstituierte Allene sind wenig beständig. Sie neigen zur Dimerisierung und Polymerisierung⁸⁷. Ihre Synthese durch basenkatalysierte Isomerisierung von Propargylaminen gelang nur in Einzelfällen⁸⁸ in geringen Ausbeuten. Das Tetrakis-dialkylamino-allen zeigte dagegen eine größere Stabilität und konnte in guten Ausbeuten erhalten werden⁶.

Die Möglichkeit der Deprotonierung von 18 zum Tetrakis-dialkylamino-allen veranlaßte uns zur Prüfung der Frage, inwieweit sich andere donorsubstituierte Allylsalze mit Basen in elektronenreiche Allene umwandeln lassen.

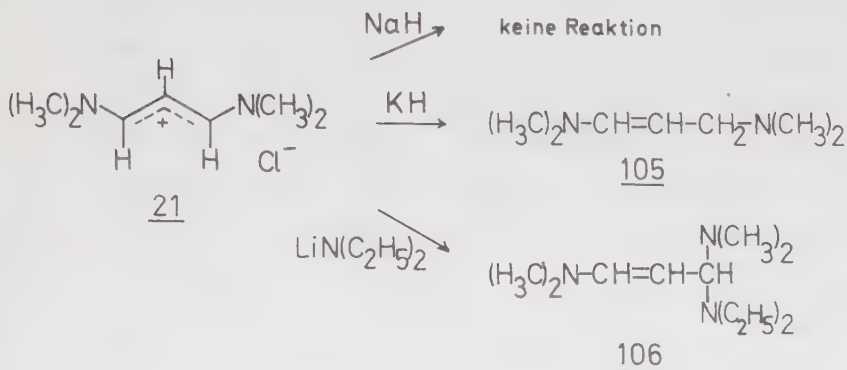
4.2 Versuche zur Deprotonierung von 21

Die Einwirkung von Natriumhydrid in Tetrahydrofuran überstand das Allylsalz 21 unverändert.

Wie Veröffentlichungen in jüngerer Zeit zeigen, ist Kaliumhydrid eine stärkere Base als Natriumhydrid^{89,90}.

(Dieses hochreaktive Hydrid muß aber mit größerer Vorsicht behandelt werden, da besonders das gereinigte und getrocknete Pulver bei Kontakt mit der Luft sofort unter Feuererscheinung verpufft.) Setzt man 21 mit Kaliumhydrid

in absol. Tetrahydrofuran um, so läßt sich im Reaktionsgemisch kein Allen nachweisen. Man erhält vielmehr das Enamin 105.



Dieses Ergebnis steht in Einklang mit Versuchen von Mensch⁹¹ an Cyclobuteniumsalzen, die zeigten, daß Kaliumhydrid erheblich C-nucleophiler ist als Natriumhydrid.

Behandelt man 21 mit Lithium-diethylamid in absol. Tetrahydrofuran bei -10°C , so läßt sich eine schwach gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit isolieren, die bei $50^\circ\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$ unzersetzt destillierbar ist. Aufgrund der IR- und PMR-Spektren handelt es sich um das Aminoacroleinaminal 106. Man beobachtet also auch hier nur eine nucleophile Addition des Amidanions an das Allylkation.

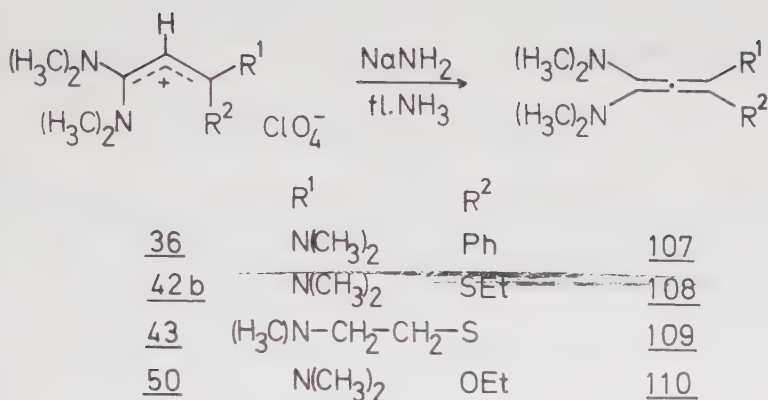
Mit dem sterisch anspruchsvolleren Lithium-diisopropylamid kann ebenfalls das Additionsprodukt nachgewiesen werden.

Aminale wurden als Vorstufen für Enaminsynthesen diskutiert^{92,93}. Das Aminoal 106 konnte aber weder durch Erhitzen (Zers. 100°C), noch durch Behandlung mit einer Mischung aus Kaliumamid und basischem Aluminiumoxid (keine Reaktion) in das entsprechende Allen übergeführt werden. Lediglich in Hexamethylphosphorsäuretriamid, in dem 21 sehr gut löslich ist, ist mit Natriumhydrid eine Wasserstoffentwicklung festzustellen, die einer vollständigen Umsetzung entspricht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum blieb nur eine harzige Substanz zurück.

Aus diesen Versuchen läßt sich schließen, daß Diaminoallene, soweit sie entstanden sind, unter den gewählten Bedingungen instabil sind und mit sich selbst oder mit dem noch nicht umgesetzten Allylsalz reagieren.

4.3 Deprotonierung der Allylperchlorate 36, 42b, 43 und 50

Die Deprotonierung der Allylperchlorate 36, 42b, 43 und 50 zu den Allenen 107 - 110 gelang in absol. flüssigem Ammoniak mit überschüssigem Natriumamid (Ausbeuten 60 - 70 %).



Die neuen Allene 107 - 110 sind schwach gelbe Flüssigkeiten, die sich bei 10^{-3} Torr und einer Badtemperatur von 130°C unersetzt destillieren lassen. Bei -25°C können sie längere Zeit unverändert aufbewahrt werden. Wie die Tetra-kis-dialkylamino-allene sind sie äußerst luftempfindlich und können nur in sauerstofffreien Lösungsmitteln umgesetzt werden. Ihre Neigung zur Dimerisierung ist auch bei Raumtemperatur gering.

Für die IR-Spektren sind die sehr intensiven Banden bei 1900 cm^{-1} charakteristisch.

In den Massenspektren der Allene 107 - 110 erscheinen die Spitzen für die Molekül-Dikationen mit einer relativen Intensität von 90 - 100 % bezogen auf die Molekülionen.

Die Basissignale entsprechen den Ionen, die bei den Allenen 107 und 110 durch Abspaltung der Dimethylaminogruppe, bei 108 durch Abspaltung der Ethylmercaptogruppe entstanden sind.

Die physikalischen Daten der neuen Allene sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13 Physikalische Daten der Allene 107 - 110

Verb.	Ausb. %	Sdp.* °C/Torr	IR(Film) cm ⁻¹	PMR (C ₆ D ₆) δ (ppm)	Massen- spektrum
<u>107</u> MG= 245	75	70/ 10 ⁻³	1905	2.50 (18H;s) 7.18 (3H;m) 7.80 (2H;m)	m/e 245 (6%) m/e 201 (100%)
<u>108</u> MG= 229	81	95/ 10 ⁻³	1900	1.19 (3H;t) 2.46 (12H;s) 2.65 (6H;s) 2.43 (2H;q)	m/e 229 (4%) m/e 168 (100%)
<u>109</u> MG= 213	68	70/ 10 ⁻³	1900	2.55 (15H;s) 2.72 (4H;m)	
<u>110</u> MG= 213	65	70/ 10 ⁻³	1900	1.15 (3H;t) 2.46 (12H;s) 2.55 (6H;s) 3.67 (2H;q)	m/e 213 (5%) m/e 169 (100%)

*Kugelrohrdestillation

Die Allene 107 - 110 lassen sich durch Zugabe äquivalenter Mengen von 70proz. Perchlorsäure bei -78°C in die entsprechenden Allylperchlorate zurückverwandeln (die Charak-

terisierung erfolgte durch Mischschmelzproben und durch die IR- und PMR-Spektren).

4.4 Umsetzung von 38 mit Natriumamid

Die IR-Spektren der Rohprodukte aus den Deprotonierungsreaktionen der Allylperchlorate 36, 43 und 50 weisen als Besonderheit neben der Allenbande bei 1900 cm^{-1} im Bereich der Dreifachbindung eine Bande bei 2200 cm^{-1} auf. Die zugehörigen Substanzen liegen in sehr geringen Mengen vor. Es gelang deshalb nicht, sie zu isolieren. Erst die Behandlung des Allylperchlorats 38 mit Natriumamid in fl. Ammoniak ermöglichte die Isolierung und Charakterisierung der fraglichen Verbindung. Nimmt man den nach Verdampfen des Ammoniaks verbliebenen Rückstand in sauerstofffreiem Pentan auf, so scheiden sich nach Abkühlen auf -60°C farblose Kristalle ab. Diese lassen sich über eine -60°C gekühlte Stickstofffritte absaugen. Die Destillation im Kugelrohr ergibt eine wasserklare, farblose Flüssigkeit. Aufgrund der Elementaranalyse und der spektralen Daten (IR-, PMR- und Massenspektren, siehe Tabelle 14) muß es sich um das β -Cyan-enamin 111 handeln.

Die Bildung von 111 hat man sich über eine nucleophile Addition des Amidanions an das C-1 von 38 (siehe Abschnitt 3.4.1), gefolgt von der Abspaltung von zwei Äquivalenten Dimethylamin, vorzustellen.

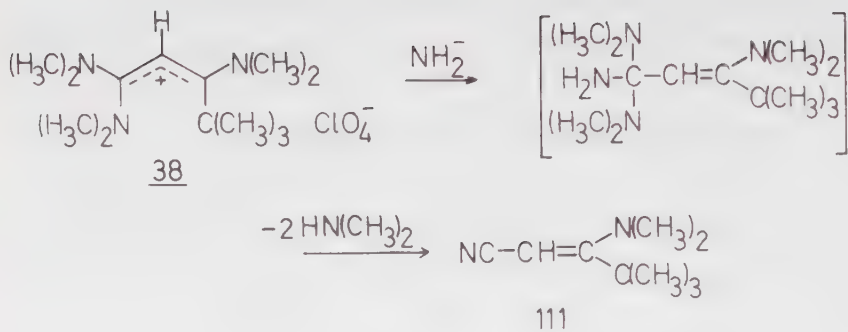
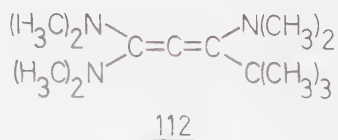


Tabelle 14 Physikalische Daten von 111

Ausb. %	Sdp.* °C/Torr	IR(Film) cm ⁻¹	PMR (C ₆ D ₆) δ (ppm)	Massenspektrum
25	100/ 10 ⁻³	2200 1575	0.70 (9H; s) 2.67 (6H; s) 4.23 (1H; s)	m/e 152

*Kugelrohrdestillation

Die nach dem Abtrennen von 111 verbliebene Pentanlösung enthält das Allen 112 (physikalische Daten siehe Tabelle 15).



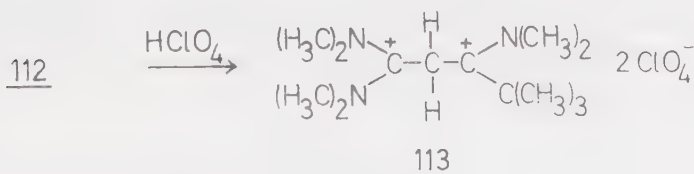
112 läßt sich in 50 % Ausbeute isolieren. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet es sich nicht von den oben beschriebenen Allenen 107 - 110.

Tabelle 15 Physikalische Daten von 112

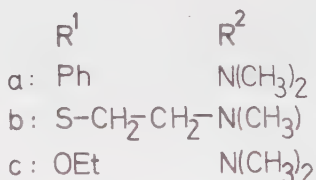
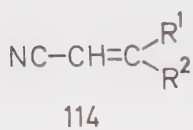
Ausb. %	Sdp.* °C/Torr	IR(Film) cm ⁻¹	PMR (C ₆ D ₆) δ (ppm)	Massenspektrum
50	60/ 10 ⁻³	1930	1.27 (9H;s) 2.40 (6H;s) 2.45 (12H;s)	m/e 225 (6%) m/e 181 (100%)

*Kugelrohrdestillation

Gibt man zur Pentanlösung des Allens 112 bei -78°C einen Überschuß von 70proz. Perchlorsäure, so erhält man das kristalline Salz 113. Das ist ein weiteres Beispiel dafür, daß donorsubstituierte Allyl-Kationen noch nucleophile bzw. basische Eigenschaften besitzen.



Aus der Bildung von 111 darf man schließen, daß bei der Deprotonierung der Allylperchlorate 36, 43 und 50 neben den Allenen 107, 109 und 110 spurenweise die analogen Cyanverbindungen 114a-c entstanden sind.

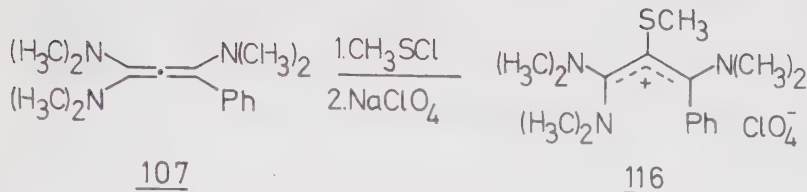
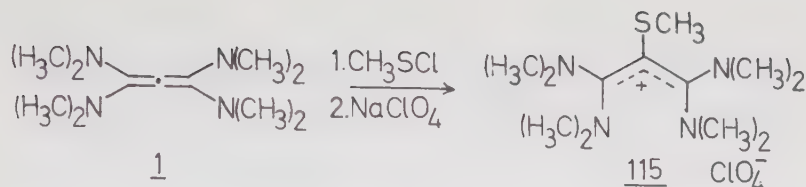


5 Reaktionen donorsubstituierter Allene

Tetrakis-dialkylamino-allene werden von Elektrophilen am C-2 angegriffen und bilden mit Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxid bei tiefen Temperaturen mäßig stabile Dipole⁶.

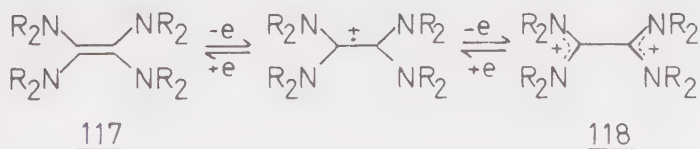
5.1 Umsetzungen mit Sulfensäurechlorid

Methansulfenylchlorid reagiert mit den Allenen 1 und 107 bei -78°C heftig zu den methylthiosubstituierten Allylsalzen 115 und 116.

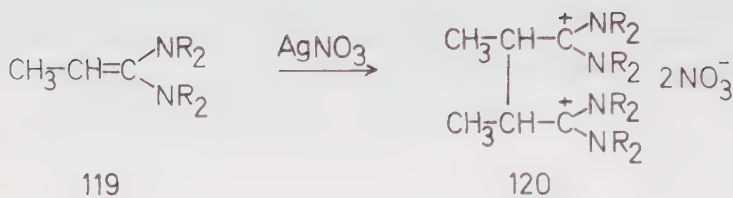


5.2 Redoxreaktionen

Oxidationsmittel wie Kupfer-I-Salze, Silber-I-Salze und ähnliche entziehen Tetrakis-dimethylamino-ethylen (TDAE) 117 zwei Elektronen³. TDAE geht dabei in das Dikation TDAE^{2+} 118 über.

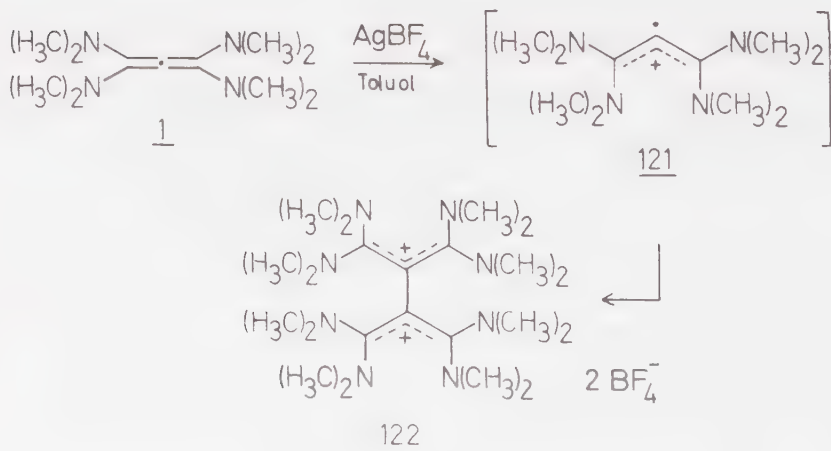


Weingarten⁹⁴ beobachtete mit dem Ketenaminal 119 eine exotherm verlaufende oxidative Kupplung zum Diamidiniumsalz 120.



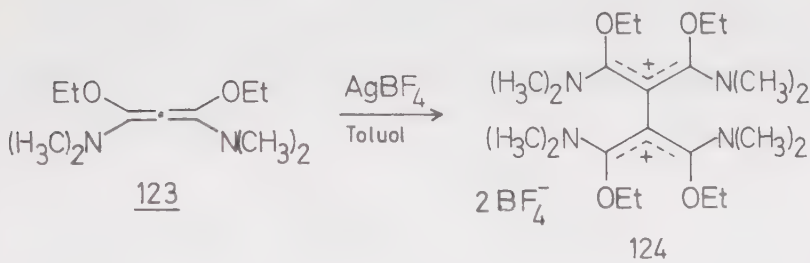
Analoge Redoxreaktionen konnten auch von den "elektronenreichen" Allenen erwartet werden.

Setzt man bei -78°C äquivalente Mengen Tetrakis-dimethyl-amino-allen (1) mit wasserfreiem Silber-tetrafluoroborat in Toluol um, so scheidet sich elementares Silber ab und man erhält die Verbindung 122 in Form farbloser Kristalle. Als Zwischenstufe kann man das Radikalkation 121 formulieren.



Die Strukturzuordnung 122 stützt sich neben der Elementaranalyse auf die physikalischen Daten. Das IR-Spektrum weist 122 als Fluoroborat aus. Im PMR-Spektrum erscheinen die Protonen der Dimethylaminogruppen als ein Singulett. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton bei 37°C ergibt das nach Formel 122 zu erwartende Resultat.

Die Oxidation des Allens 123 mit Silbertetrafluoroborat ergibt ein öliges Produkt, dessen IR- und PMR-Spektren auf die Struktur 124 hinweisen.

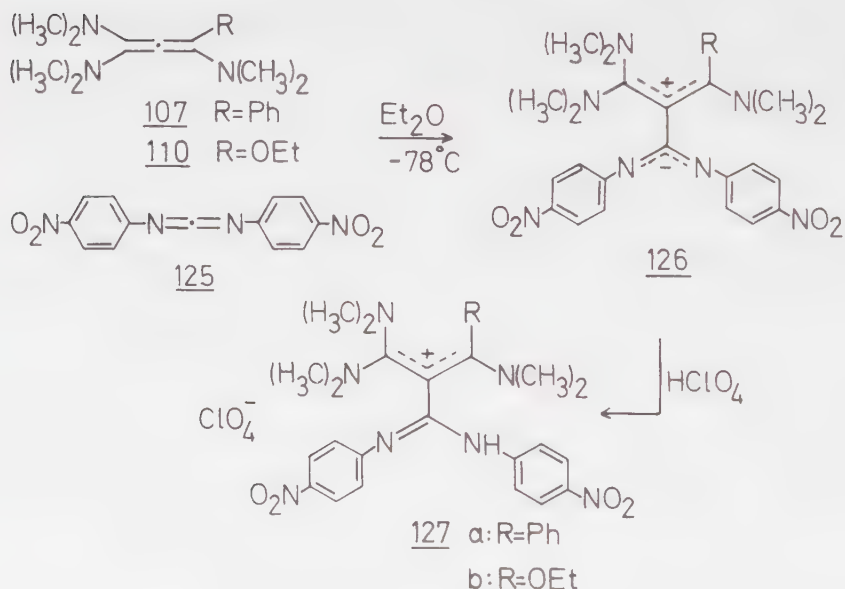


5.3 Umsetzungen mit Kumulenen

5.3.1 Reaktionen mit p-Nitrophenylcarbodiimid (125)

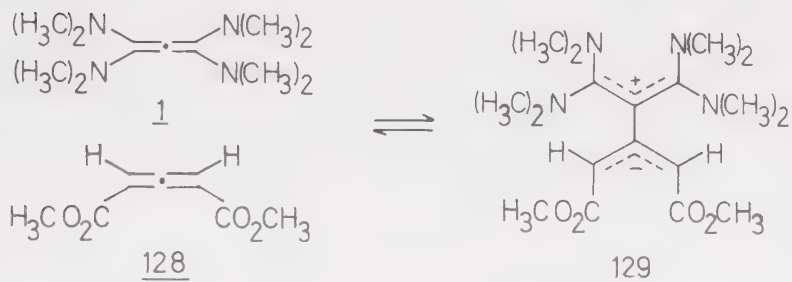
Setzt man die Allene 107 und 110 mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid (125), in Diethylether bei -78°C um, so scheiden sich die intensiv dunkelroten Zwitterionen 126a und b ab, die bei Raumtemperatur noch stabil sind. Alle Versuche, sie umzukristallisieren, scheiterten jedoch.

Behandelt man 126a,b mit 70proz. Perchlorsäure, so verschwindet die rote Farbe. Man isoliert die gelben Perchlorate 127a und b, die äußerst schwer löslich sind. Sie können nur aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert werden; daher sind die Analysenwerte nicht ganz befriedigend.

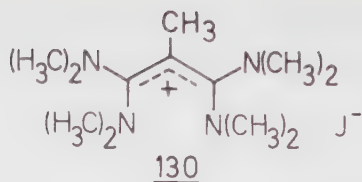


5.3.2 Umsetzung des Tetrakis-dimethylamino-allens (1) mit Allencarbonsäureestern

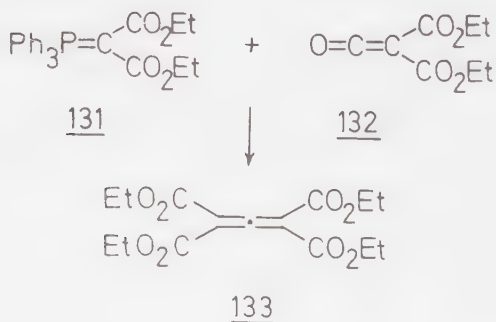
Tetrakis-dimethylamino-allen (1) ergibt bei der Umsetzung mit Glutinsäuredimethylester 128 bei -78°C in Ether einen roten kristallinen Niederschlag, der sich bei -10°C zersetzt. Versucht man den vermuteten Dipol 129 mit Perchlorsäure abzufangen, so erhält man ein Produkt, dessen PMR-Spektrum in Dimethylsulfoxid keine Methylprotonensignale der Estergruppen aufweist. Die Unlöslichkeit in Chloroform, der hohe Schmelzpunkt und der Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe zeigen, daß es sich um das zweifach protonierte Tetrakis-dialkylamino-allen 32 handelt (siehe Abschnitt 1.2.3.1).



Auch mit Methyljodid läßt sich der Dipol nicht abfangen. Man erhält das methylierte Allyljodid 130.



Die Ergebnisse lassen vermuten, daß sich der Dipol 129 mit dem Allen 1 und 128 im Gleichgewicht befindet. Das Tetrakis-dimethylamino-allen (1) als reaktivstes Teilchen wird von der Perchlorsäure bzw. Methyljodid abgefangen. Durch Einführung weiterer Estergruppen sollten sich Dipole vom Typ 129 besser stabilisieren. Das Tetrakis-ethoxycarbonyl-allen (133) entsteht nach Wolf⁹⁵ durch Wittig-Reaktion des Ylids 131 mit dem Bis-ethoxycarbonyl-keten (132):



Die Umsetzung von 133 mit dem Allen 1 bei -78°C in Diethylether ergibt einen gelben Niederschlag, der sich bei -40°C wieder löst. Bei -10°C bilden sich erneut gelbe Kristalle, die abgesaugt werden können und sich aus Benzol/Ether umkristallisieren lassen. Der entstandene 1.4-Dipol 134 ist bei Raumtemperatur an der Luft stabil. Die physikalischen Daten sind in Tabelle 16 aufgeführt.

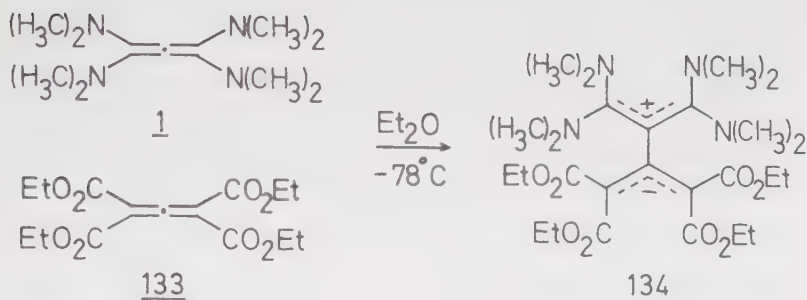


Tabelle 16 Physikalische Daten von 134

Ausb. %	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	IR(CHCl_3) cm^{-1}	PMR (C_6D_6) δ (ppm)	UV(Dioxan) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ (ϵ)
80	200-201	1520 1610	1.28 (12H; m) 2.42 (12H; s) 2.73 (6H; s) 3.39 (6H; s) 4.19 (8H; m)	420 (7321)

5.3.3 Umsetzungen des Tetrakis-dimethylamino-allens (1) mit Ketenen

Die große Stabilität des Dipols 134 ermunterte zur Umsetzung von 1 mit Bis-methoxycarbonyl-keten (132).

Bei -78°C bildet sich jedoch eine farblose Verbindung, die als Perchlorat isoliert und als Dikationsalz 122 identifiziert werden konnte (siehe Abschnitt 5.2). Das Keten 132 fungiert also hier lediglich als Oxidationsmittel.

Mit Diphenyl-keten kann ebenfalls kein Dipol nachgewiesen werden. Der bei tiefen Temperaturen entstandene orangefarbene Niederschlag zersetzt sich bei -20°C . Abfangreaktionen mit Perchlorsäure oder Methyljodid ergeben das protonierte bzw. das methylierte Allen.

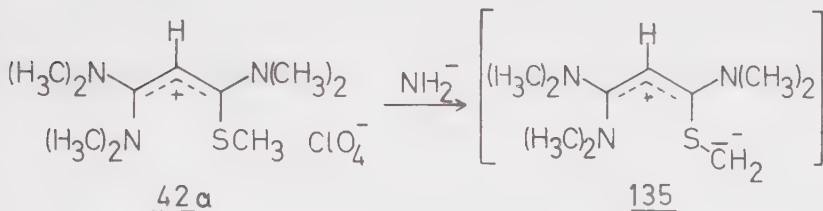
Auch bei der Umsetzung von 1 mit Diphenyl-thioketen konnte Heibl⁹⁶ kein 1:1-Addukt erhalten. Es bildeten sich Oligomere des Thioketens.

6 Synthese von Hetero-5-Ringen

6.1 Synthese von donorsubstituierten Thiophenen

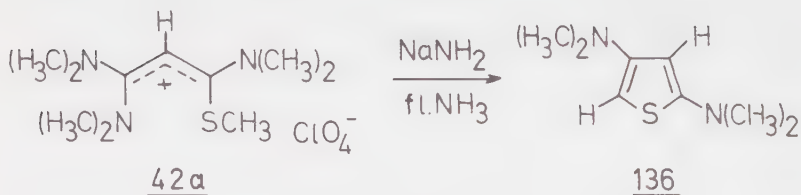
6.1.1 Umsetzung von 42a mit Natriumamid

Die Umsetzung des Allylperchlorats 42a (Herstellung siehe S. 20) mit Natriumamid sollte eine Antwort auf die Frage geben, ob es möglich ist, entsprechend Weg b in Schema 1 (siehe S. 3), aus den Methylgruppen der Substituenten ein Proton abzuspalten.



Der Angriff von Natriumamid an der S-Methylgruppe von 42a sollte das S-Ylid 135 ergeben, dessen positive Ladung durch das Allylsystem gut stabilisiert ist. Da für die negative Ladung aber keine Extrastabilisierung vorliegt, ist das Ylid 135 nur als reaktive Zwischenstufe zu erwarten.

Die Deprotonierung von 42a mit Natriumamid in absol. flüssigem Ammoniak wurde wie in Abschnitt 4.1 und 4.4 beschrieben durchgeführt. Nach einer Reaktionsdauer von 1 Std. wurde sauerstofffreies Pentan zugegeben und das Ammoniak durch gelindes Erwärmen verdampft. Die Pentanlösung wurde über eine Stickstofffritte abgesaugt und destilliert. Das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt keine Allenbande bei 1900 cm^{-1} . Man erhält ausschließlich das 2,4-Bis-dimethylamino -thiophen (136) in einer Ausbeute von 74 %.



136 ist eine schwach gelbe Verbindung, die sich an der Luft rasch verfärbt. Die physikalischen Daten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17 Physikalische Daten des Thiophens 136

Ausb. %	Sdp.* $^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$	IR(Pentan) cm^{-1}	PMR (C_6D_6) δ (ppm)
74	75	1520 1560	2.63 (12H; s) 5.23 (4H; d) 5.78 (4H; d) J=1.7 Hz

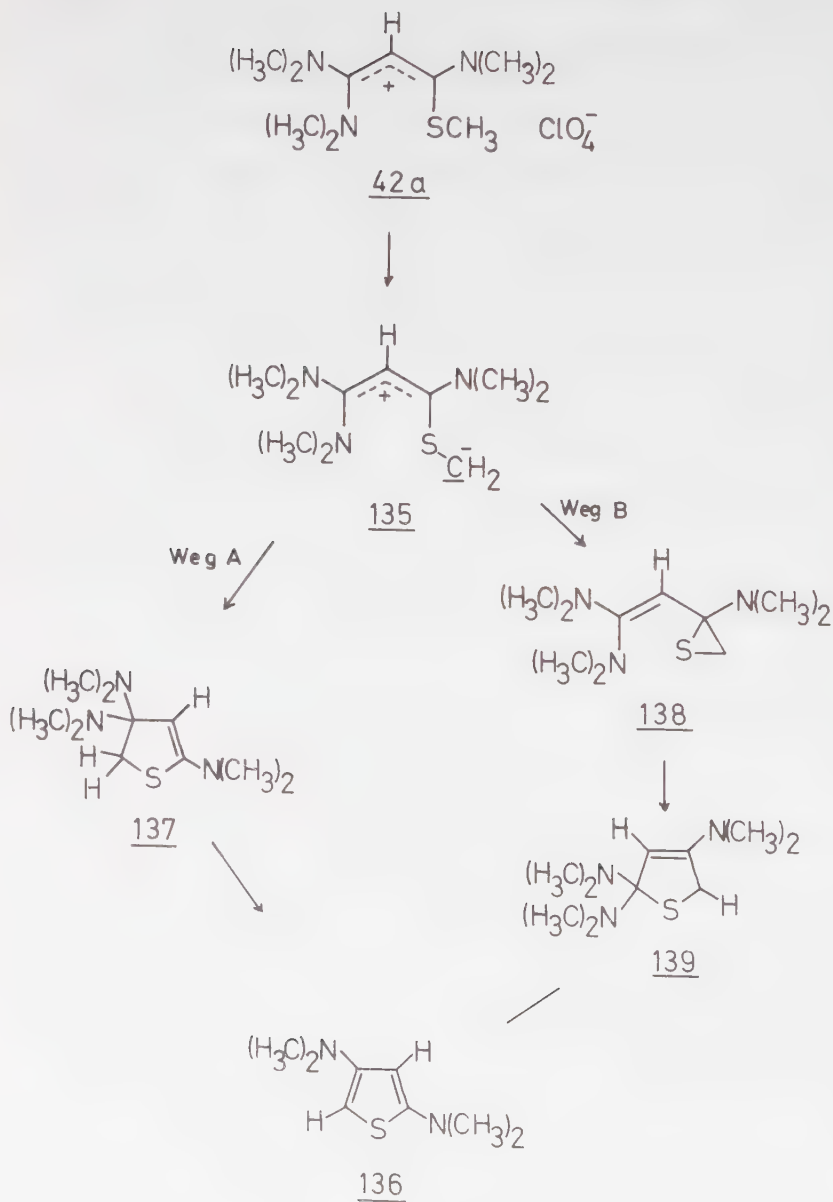
*Kugelrohrdestillation

Die Bildung des 2.4-Bis-dimethylamino-thiophens (136) kann auf zwei Wegen erfolgen.

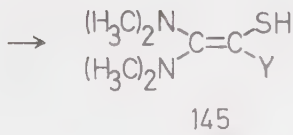
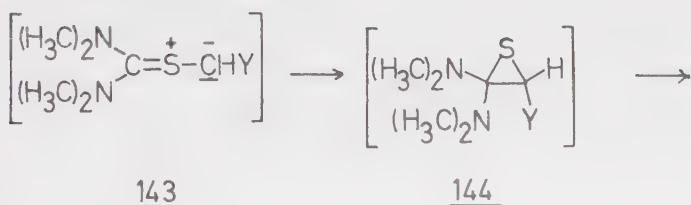
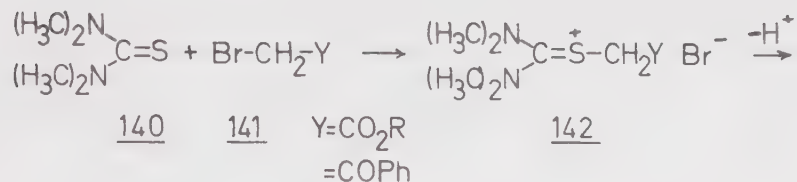
Die Abspaltung eines Protons aus der Methylthiogruppe führt zum S-Ylid 135. Hieraus kann direkt der Ringschluß zum Fünfring 137 erfolgen, der unter Abspaltung von Dimethylamin in das Thiophen 136 übergeht (Weg A in Schema 3).

Das Schwefelylid 135 könnte aber auch zum Thiiranderivat 138 cyclisieren, das im Sinne einer Vinylcyclopropan-Umlagerung in das Cyclopentenderivat 139 übergehen und anschließend unter Abspaltung von Dimethylamin ebenfalls das Thiophen 136 bilden könnte (Weg B in Schema 3).

Schema 3

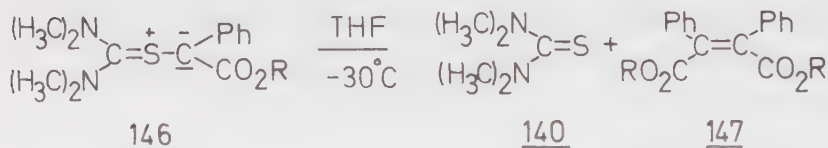


Hinweise auf den Weg B sind den Untersuchungen an Thiocarbonyl-yliden zu entnehmen, die Nozaki und Mitarbeiter⁹⁷ im Verlauf dieser Arbeit publizierten. Die Autoren erhalten bei der Umsetzung von Tetramethylthioharnstoff (140) mit 141 die Thiouroniumsalze 142, die unter Einwirkung von Basen über die Thiocarbonyl-ylide 143, die z.T. isoliert werden können, und die Thiirane 144 in die Enthiole 145 übergehen.



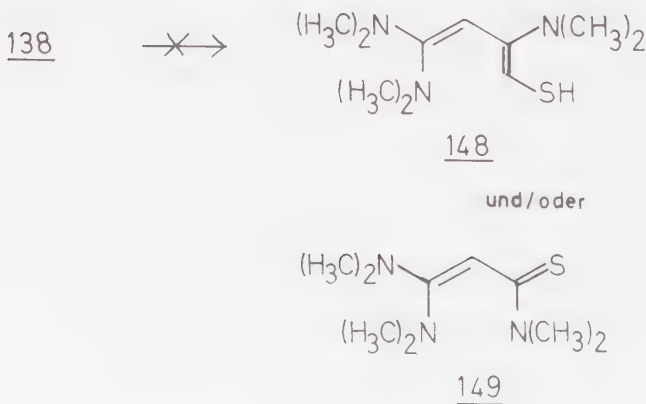
Eine andere Reaktionsweise von Thiocarbonyl-ylide fanden kürzlich Arduengo und Burgess¹³. Sie berichteten, daß die Behandlung des Ylids 146 mit Triethylamin bei -30°C in

Tetrahydrofuran zur Bildung des Tetramethylthioharnstoffs (140) und des Olefins 147 führt.



Diese Reaktion ist der Zerfallsreaktion vieler einfacher Sulfonium-methylide analog⁹⁸⁻¹⁰⁰. Produkte, die sich von einem intermediären Thiiran ableiten, fanden die Autoren nicht.

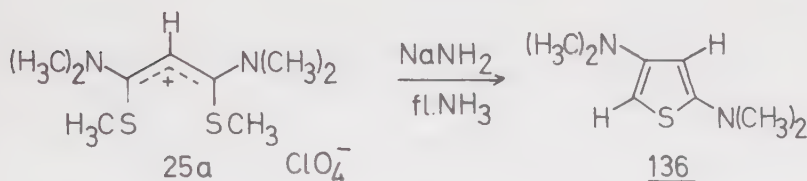
Wäre bei der Einwirkung von Natriumamid auf 42a primär das Thiiran 138 entstanden (Weg B), so hätte gemäß den Befunden von Nozaki und Burgess neben dem Thiophen 136 auch - zumindest in kleinen Mengen - das Enthiol 148 (oder seine Folgeprodukte) oder/und das Thioamid 149 entstehen sollen.



Produkte dieser Art wurden aber nicht gefunden, so daß 136 sehr wahrscheinlich nur auf Weg A erzeugt wird (siehe Abschnitt 6.1.3).

6.1.2 Umsetzung von 25a mit Natriumamid

2.4-Bis-dimethylamino-thiophen (136) kann auch durch Behandlung des Allylperchlorats 25a mit Natriumamid erhalten werden (Ausbeute 78 %).



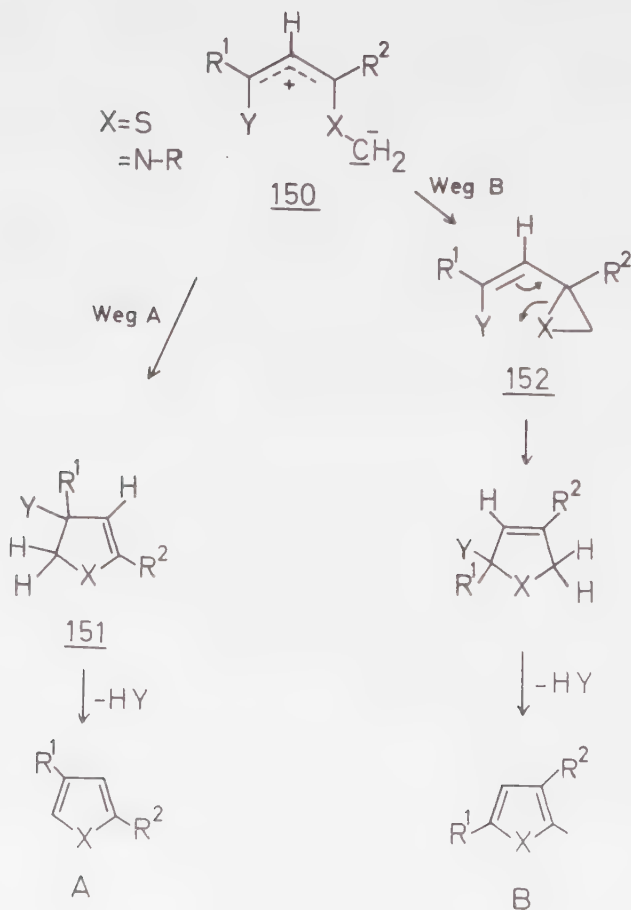
6.1.3 Untersuchungen zum Mechanismus

Eine Unterscheidung zwischen den beiden möglichen Reaktionswegen, die im Schema 3 auf Seite 80 aufgeführt sind, sollte möglich sein, wenn man von Allylsystemen ausgeht, die unsymmetrisch substituierte Thiophene liefern.

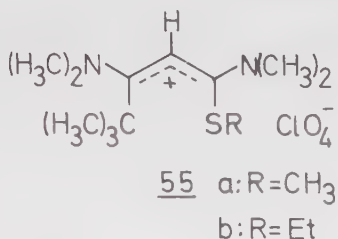
Wie das nachstehende Reaktionsschema 4 verdeutlicht, entsteht auf dem Weg A, der den direkten Ringschluß des Schwefelylids 150 zum Fünfring 151 zeigt, ein Thiophen A, das am C-2 durch R^2 und am C-4 durch R^1 substituiert ist.

Der Weg B, der über ein Thiiran 152 verläuft, führt zum Thiophen B, bei dem gegenüber dem Thiophen A die Substituenten R^1 und R^2 vertauscht sind.

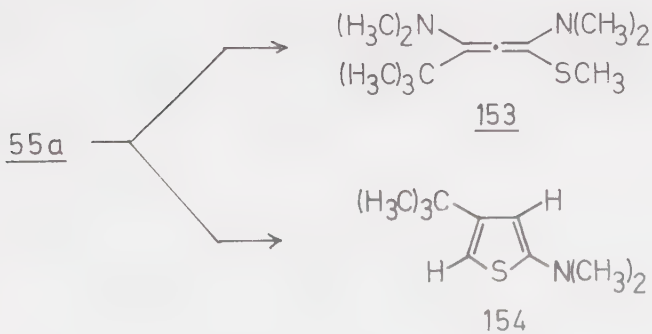
Schema 4



Die Allylperchlorate 55a und b schienen als Ausgangssubstanzen für eine derartige Untersuchung geeignet.



Die Umsetzung von 55a mit Natriumamid wurde wie im Abschnitt 6.1.1 beschrieben durchgeführt. Es entsteht jedoch ein Gemisch aus dem Allen 153 und einem Thiophen mit der Struktur 154 - wie später gezeigt wird -, das durch Destillation nicht getrennt werden konnte.

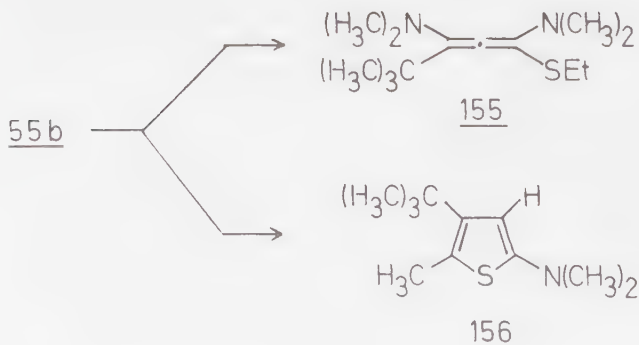


Versetzt man das Gemisch mit wenig 70proz. Perchlorsäure, so erhält man das Allylperchlorat 55a zurück. Ein definiertes Perchlorat des Thiophens 154 konnte nicht isoliert werden.

Das IR-Spektrum des Gemischs der beiden Verbindungen 153 und 154 weist bei 1900 cm^{-1} eine intensive Allenbande auf. Im PMR-Spektrum zeigen sich zwei Dubletts für die beiden Ringprotonen von 154 bei $\delta = 5.59$ und 5.91 ($J = 1.6\text{ Hz}$). Eine Festlegung der Struktur von 154 ist dadurch nicht möglich.

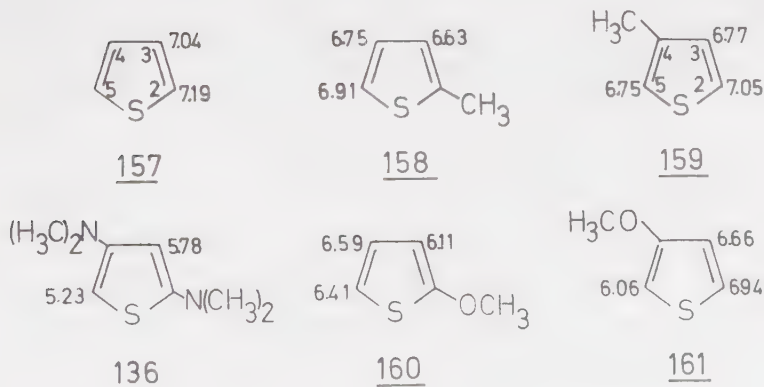
Es sei angemerkt, daß es bei der Zugabe von wenig n-Butanol zum pentanunlöslichen Rückstand aus der Reaktion 55a mit Natriumamid aus nicht geklärten Gründen zu einer heftigen Explosion kam.

Die Behandlung von 55b mit Natriumamid ergibt ebenfalls ein nicht trennbares Gemisch aus dem Allen 155 und einem Thiophen (156).



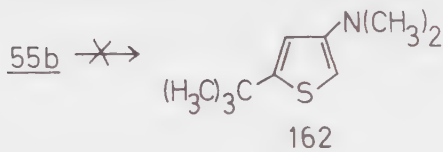
Aufgrund der Lage des Signals des Ringprotons von 156 im PMR-Spektrum bei $\delta = 5.62$ (Benzol- d_6) kann dem Thiophen die Struktur 156 zugeordnet werden. Gestützt wird diese Zuordnung durch die Werte der chemischen Verschiebung für die Ringprotonen der Thiophene 157-161¹⁰¹ und 136* (siehe Tabelle 18). Man kann daraus ersehen, daß ein Methoxysubstituent am C-2 (Thiophen 160) durch sein freies Elektronenpaar das benachbarte Proton am C-3 erheblich stärker abschirmt als ein Methoxysubstituent am C-4 (Thiophen 161). Die größte chemische Verschiebung erfährt das Signal für das Proton am C-5 im Thiophen 136, da es von zwei Dimethylaminogruppen abgeschirmt wird. Ein Methylsubstituent (Thiophen 158,159) hat einen wesentlich geringeren Einfluß auf die chemische Verschiebung der Ringprotonen.

Tabelle 18 Chemische Verschiebung (in ppm) der Protonensignale in den PMR-Spektren von Thiophenen



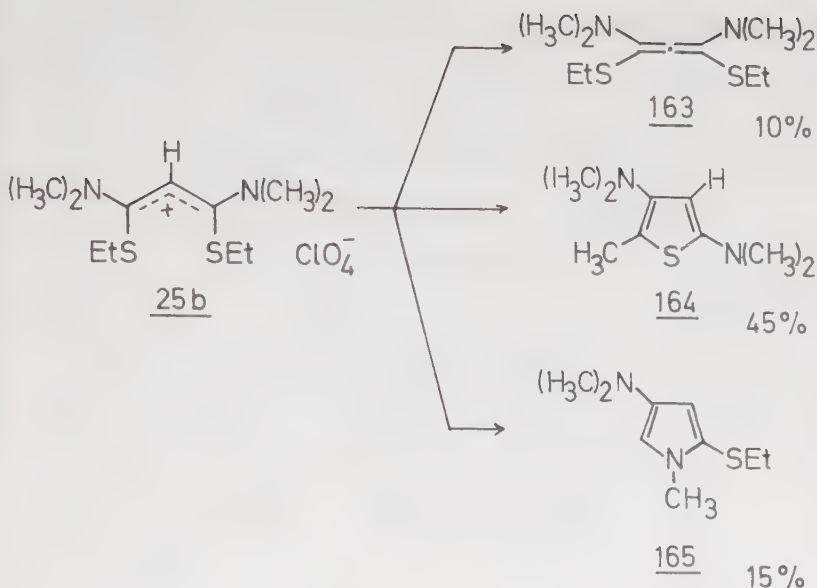
* diese Arbeit (vgl. Abschnitt 6.1.1)

Die Lage des Signals bei $\delta = 5.62$ für das Proton am C-3 von 156 ist nur so zu erklären, daß sich die Dimethylaminogruppe benachbart am C-2 befindet, wonach die Struktur 156 festgelegt ist. Der Reaktionsweg B in Schema 4 (S. 84), der im Falle von 55b das Thiophen 162 ergeben hätte, ist dadurch ausgeschlossen.



6.1.4 Umsetzung von 25b mit Natriumamid

Im Gegensatz zur einheitlich verlaufenden Deprotonierung des Salzes 25a ergibt die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Deprotonierung von 25b ein Gemisch aus dem Allen 163, dem Thiophen 164 und dem Pyrrol 165.



Das Allen **163** ist thermisch nicht stabil und kann durch zweimalige Destillation im Kugelrohr aus dem Gemisch entfernt werden, wie das IR-Spektrum am Verschwinden der Allenbande bei 1880 cm^{-1} anzeigt.

Die beiden Heterocyklen **164** und **165** sind strukturisomer. Bei der Elementaranalyse werden die berechneten Werte erhalten. Sämtliche Protonen der beiden Heterocyklen lassen sich einwandfrei den Signalen im PMR-Spektrum zuordnen (siehe Tabelle 19). Charakteristisch sind die Signale für die Protonen am Ring. Das Proton in 3-Position des Thiophenderivats **164** liefert ein Signal bei $\delta = 5.82$,

es zu dem Spektrum des 2,4-Bis-dimethylamino-thiophens 166 (vgl. Tabelle 17) paßt.

Tabelle 18 Physikalische Daten des Gemisches aus 164 und 165

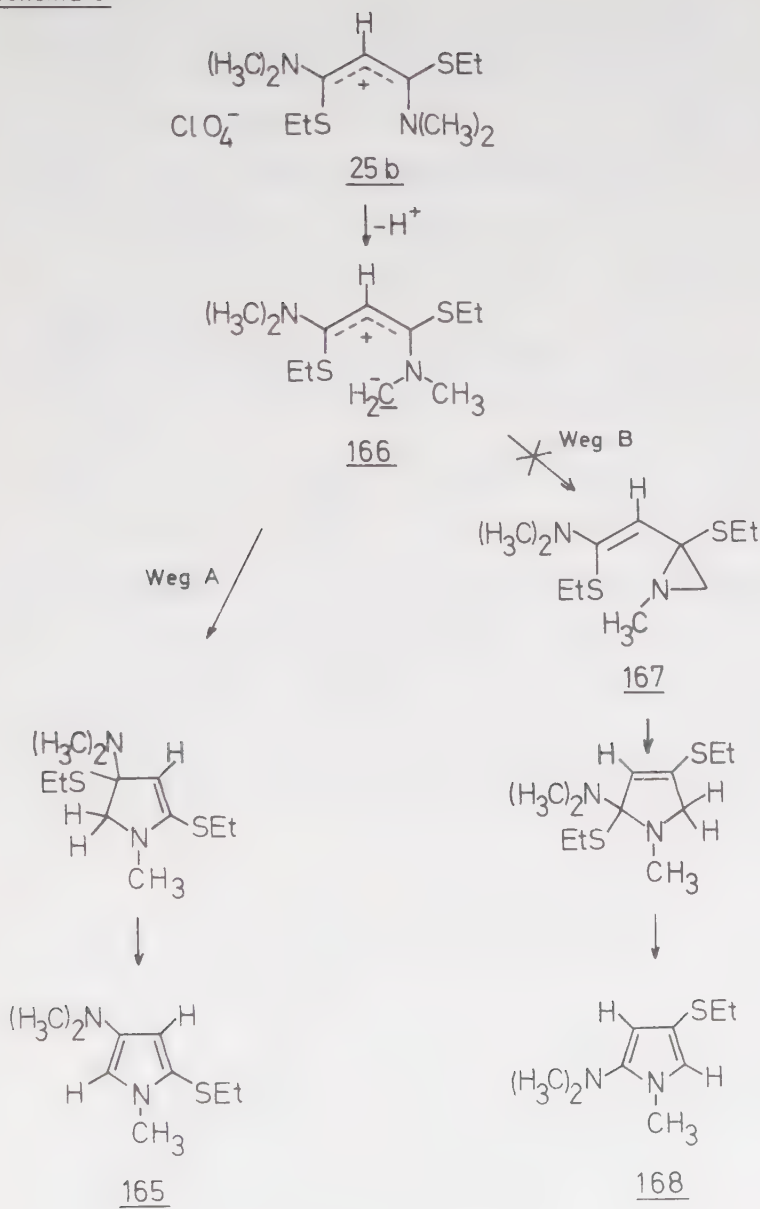
Schmp. °C	IR (Film) cm ⁻¹	FMR (C ₆ D ₆) δ (ppm)	
		Thiophen <u>164</u>	Pyrrrol <u>165</u>
100	1550	2.30 (5H; s)	2.12 (5H; s)
10 ⁻³	1525	2.56 (12H; s)	2.58 (2H; s)
		5.82 (1H; s)	2.56 (6H; s)
			5.25 (5H; s)
			6.0 (1H; s)
			6.12 (1H; s)
			J = 1.5 Hz

2.2 Synthese von substituierten Pyrrolen

Die Bildung des Pyrrols 165 ist analog zu erklären (Schema 5) wie die der Thiophene (vgl. Schema 4, S. 84 und Schema 1, S. 3):

* Kugelrohrdestillation

Schema 5

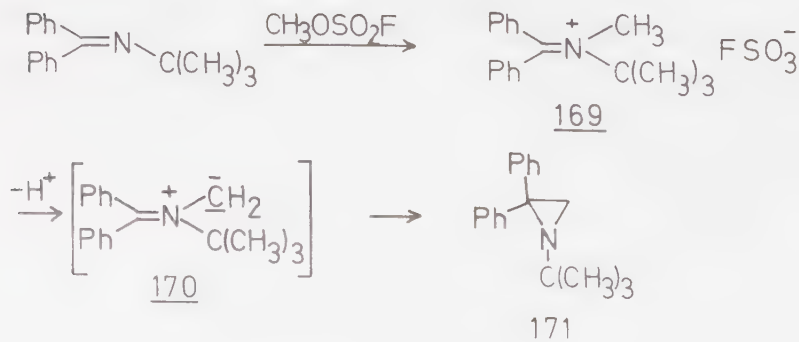


Durch den Angriff des Natriumamids an einer der N-Methylgruppen entsteht das Azomethin-ylid 166, das unter Ring-schluß und Abspaltung von Ethanthiol in das Pyrrol 165 übergeht (Weg A).

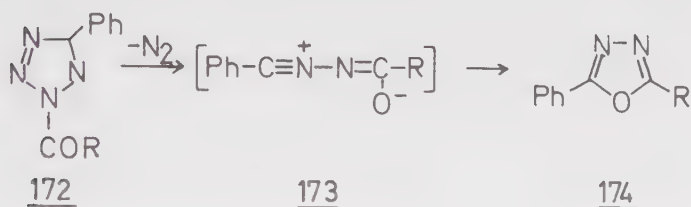
Der Weg B über ein Aziridin 167 zum isomeren Pyrrol 168 kann hier nicht streng ausgeschlossen werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß das Azomethin-ylid 166 ebenfalls sofort den Fünfring schließt, wie es für das analoge Schwefelylid 150 (vgl. Abschnitt 6.1.3) gezeigt werden konnte und später (Abschnitt 6.4) für das Azomethin-ylid 189 noch dargelegt werden wird.

Azomethin-ylide sind als Zwischenprodukte bei der thermischen und photochemischen Ringöffnung von Aziridinen genauestens untersucht und als 1.3-Dipole in Cycloadditionen zur Synthese von Heterocyclen verwendet worden¹⁵⁻¹⁹.

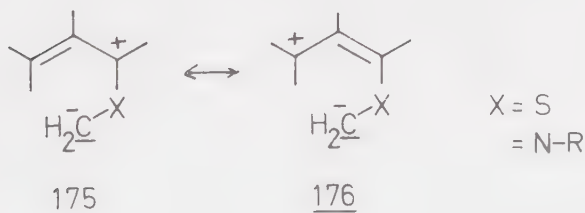
Wie in einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet²⁰, erhielten Deyrup und Szabo durch Deprotonierung des Ketiminiumsalzes 169 über das Azomethin-ylid 170 das Aziridin 171.



Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang auch die von Huisgen¹⁰² beobachteten 1.5-dipolaren Cyclisierungen: 2-Acyl-5-phenyl-tetrazole 172 verlieren spontan Stickstoff; die entstehenden nicht isolierbaren N-Acylnitrimine 173 gehen sofort in 2.5-disubstituierte 1.3.4-Oxadiazole 174 über:

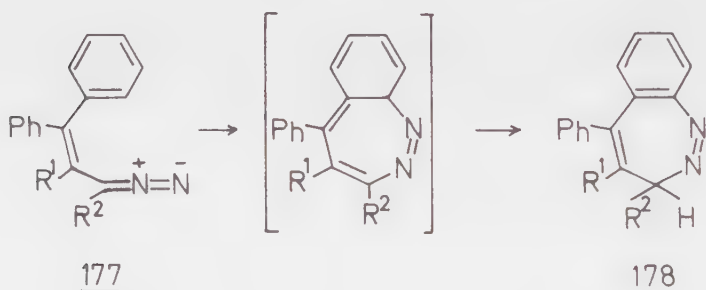


Wie die mesomeren Grenzstrukturen 175 und 176 zeigen, können die in dieser Arbeit beschriebenen Ylid-Zwischenstufen (siehe Schemata 3, 4 und 5) sowohl als 1.3-Dipole als auch als 1.5-Dipole formuliert werden. Die Bevorzugung der Cyclisierung zu fünfgliedrigen Ringen ist aufgrund der kleineren Ringspannung verständlich.



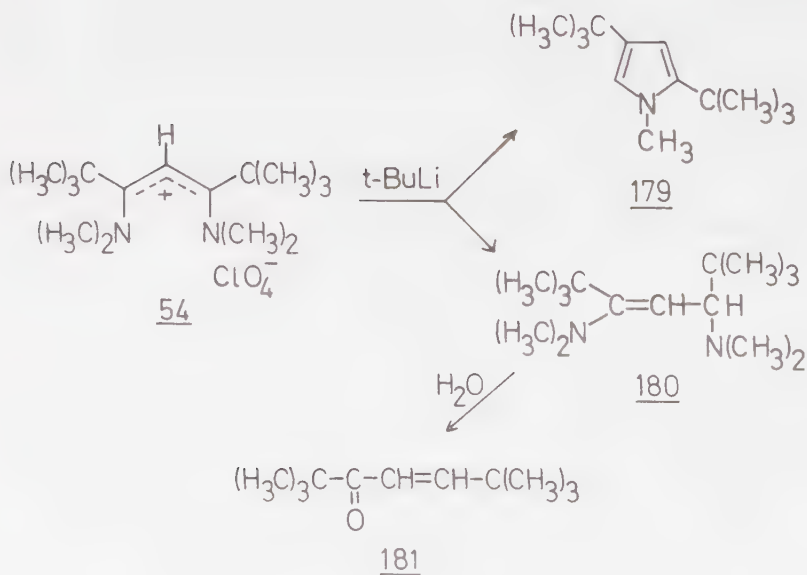
Zahlreiche 1.5-dipolare Cyclisierungen vor allem von konjugierten Aziden, die spontan fünfgliedrige Ringe bilden, wurden von Reimlinger und Mitarbeitern¹⁰³⁻¹⁰⁵ untersucht.

Auch die Bildung von siebengliedrigen Ringen ist nach diesem Schema möglich. So cyclisiert das ungesättigte Diazoalkan 177 zum 1.2-Benzo-diazepin 178¹⁰⁶.



Ebenso wie 25b wird das Salz 54 durch Einwirkung von Natriumamid in das Pyrrol 179 umgewandelt.

Diethylether bei -60°C durchgeführt. Das PMR-Spektrum des Rohprodukts aus dieser Reaktion zeigt neben den Signalen für die Protonen des Pyrrols 179 (Tabelle 19) Signale, die dem Reduktionsprodukt 180 zugeordnet werden können. Derartige Hydridadditionen konnte Schönafinger¹⁰⁷ auch bei Umsetzungen von Chlorcyclopropenylum-perchloraten mit t-Butyllithium beobachten. Die Auftrennung des Gemisches aus der Pyrrolverbindung 179 und dem Enamin 180 gelingt säulenchromatographisch (Kieselgel-Benzol). Es konnte danach aber nicht 180, sondern nur dessen Hydrolyseprodukt 181 isoliert werden. Eine Verbesserung der Ausbeute an 179 gelang nicht.



6.3 Synthese von 1.3-Thiazolen

Die Deprotonierungsreaktionen von mehrfach donorsubstituierten Allylsalzen unter Bildung intermediärer Thio-carbonyl- bzw. Azomethin-ylide und anschließender Reaktion zu Hetero-5-Ringen sind auch auf 2-Aza-allylsalze (vgl. Abschnitt 2) übertragbar. Man erhält Fünfringe mit zwei Heteroatomen in 1.3-Stellung. Es bilden sich einheitliche Produkte, da die Abspaltung des Protons vom mittleren Kohlenstoffatom des Allylgerüsts nicht mehr möglich ist.

Die Deprotonierung der 2-Aza-allylperchlorate 78a und b mit Natriumamid ergibt in 60 - 70 % Ausbeute die 2.4-Bis- dimethylamino -1.3-thiazole 182a und b (siehe Tabelle 20).

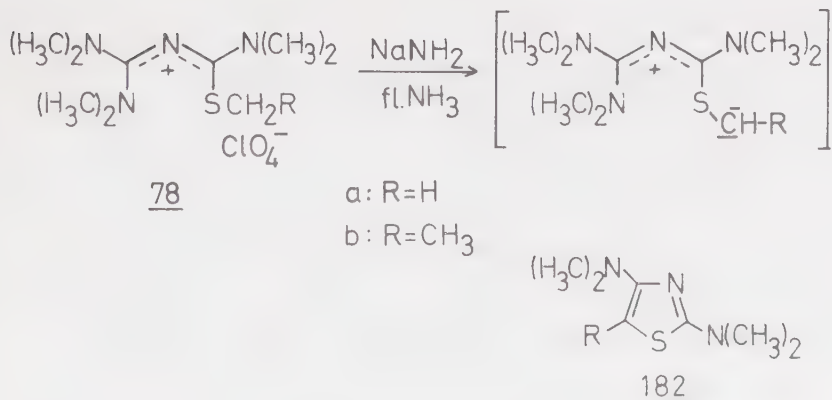
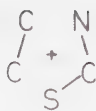


Tabelle 20 Physikalische Daten der Thiazole 182a und 182b

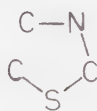
Verb.	Sdp. °C/Torr	IR(Film) cm ⁻¹	PMR (C ₆ D ₆) δ (ppm)
<u>182a</u>	80/10 ⁻³	1550	2.62 (6H; s) 2.78 (6H; s) 4.83 (1H; s)
<u>182b</u>	84/10 ⁻³	1555	2.21 (3H; s) 2.66 (6H; s) 2.78 (6H; s)

Die bisher nicht beschriebenen Aminothiazole 182a und b sind schwach gelbe, luftempfindliche Flüssigkeiten.

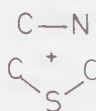
Eine übliche Verfahrensweise zur Herstellung von 1,3-Thiazolen stellt die Hantzsche Synthese¹⁰⁸ dar, bei der die Heterocyclusbildung nach Schema A abläuft.



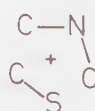
A



B



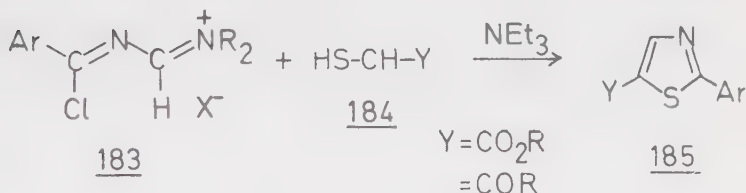
C



D

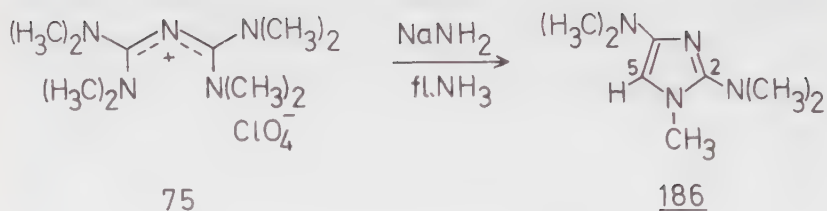
Mit der Synthese der Thiazole 182 gelang es in dieser Arbeit 1.3-Thiazole nach einem neuen Syntheseweg B aufzubauen, der auch, wenn man die Synthese der 2-Aza-allylsalze bedenkt, durch das Schema C symbolisiert werden kann (zur Herstellung der 2-Aza-allylsalze vgl. Abschnitt 2).

Vor kurzem berichteten Liebscher und Hartmann¹⁰⁹ von einem Syntheseweg gemäß Schema D. Sie erhielten 1.3-Thiazole 185 durch Umsetzung der 1-Chloro-2-aza-propeniminiumsalze 183 mit α -Mercaptomethylverbindungen 184 in Gegenwart von Triethylamin.



6.4 Synthese von Dialkylaminoimidazolen

Analog der Pyrrolsynthese durch Deprotonierung von ionensubstituierten Allylsalzen (vgl. Abschnitt 6.2) sollten sich ausgehend von 2-Aza-allylsalzen unter gleichen Bedingungen Imidazolderivate erhalten lassen. Tatsächlich entsteht ausgehend vom Tetrakis-dimethylamino-2-aza-allylperchlorat (75) mit Natriumamid das 1-Methyl-2.4-cis-dimethylamino-imidazol (186) in 60 % Ausbeute.



Das Diaminoimidazol 186 stellt eine schwach gelbe Flüssigkeit dar, die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Die physikalischen Daten sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Ebenso leicht zugänglich wie das Diaminoimidazol 186 ist ausgehend vom 2-Aza-allylperchlorat 77 das Imidazol 187 (Ausbeute 65 %, Daten siehe Tabelle 21):

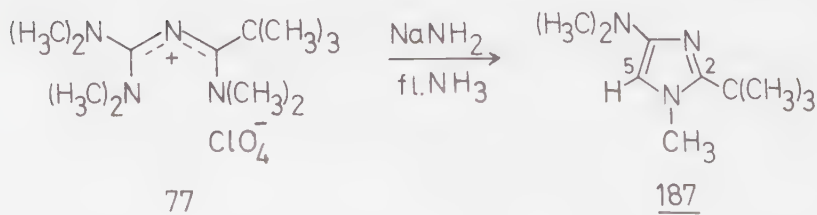
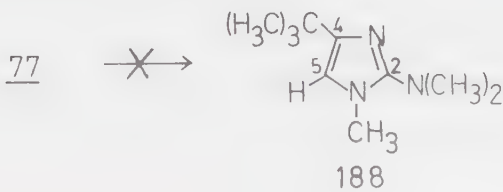


Tabelle 21 Physikalische Daten der Imidazole 186 und 187

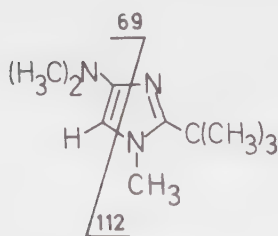
Verb.	Sdp.* °C/Torr	IR(Film) cm ⁻¹	PMR (C ₆ D ₆) δ (ppm)	Massenspektren
<u>186</u>	70/10 ⁻³	1530 1590	2.58 (6H; s) 2.81 (6H; s) 5.56 (1H; s)	
<u>187</u> MG= 181	65/10 ⁻³	1600	1.32 (9H; s) 2.79 (6H; s) 3.0 (3H; s) 5.60 (1H; s)	m/e 181 (16%) m/e 166 (100%)

Für die Struktur 187 sprechen die PMR- und Massenspektren.

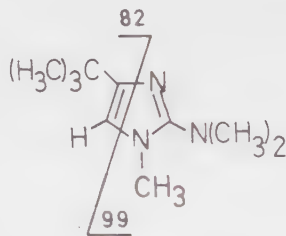
Im PMR-Spektrum der Verbindung 187 erscheint das Signal für das Proton in Position 5 bei $\delta = 5.60$. Bei dem nahezu gleichen Wert von $\delta = 5.56$ erscheint auch das Signal des entsprechenden Protons des Imidazols 186 (siehe Tabelle 21). Dadurch wird die isomere Struktur 188 bei der die beiden Substituenten in 2.4-Position gegenüber 187 vertauscht sind, ausgeschlossen, da eine t-Butylgruppe in Position 4 eine geringere Abschirmung des Protons in Position 5 bewirken sollte.



Im Massenspektrum der Verbindung 187 erscheinen die Spitzen für zwei Fragmente mit den Massenzahlen 69 und 112, die der nachstehenden dargestellten Fragmentierung von 187 entsprechen. Dagegen werden die bei der Fragmentierung von 188 zu erwartenden Bruchstücke mit den Massenzahlen 82 und 99 nicht beobachtet.

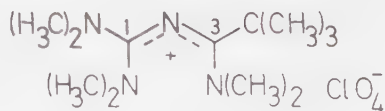


187



188

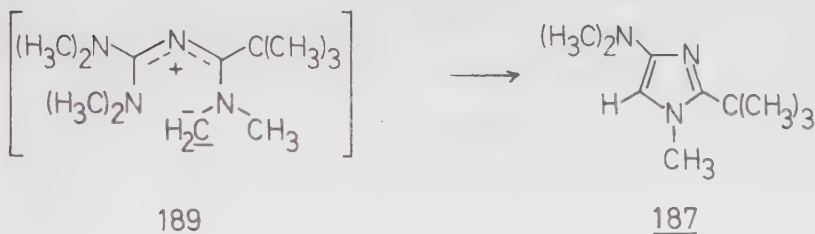
Im Abschnitt 3.4.1 wurde durch HMO-Rechnungen gezeigt, daß das Stickstoffatom am C-3 der 2-Aza-allylverbindung 77



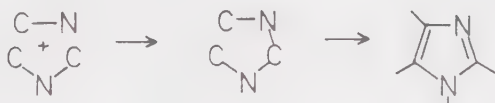
77

eine größere positive Ladung trägt als die Stickstoffatome am C-1. Bei der Deprotonierung von 77 bildet sich deshalb

das Azomethin-ylid 189, das den Fünfring schließt und unter Abspaltung von Dimethylamin in das Imidazol 187 übergeht.



Mit der Herstellung der Imidazole 186 und 187 gelang der Aufbau des Imidazolgerüsts analog der 1.3-Thiazolsynthese (vgl. Abschnitt 6.3) durch Knüpfen der Bindungen 2/3 und 4/5.

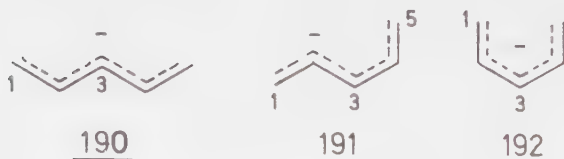


Dieser Syntheseweg für Imidazolderivate ist bisher noch nicht beschrieben worden.

7 Das 1.1-Bis-dimethylamino-pentadienyl-Anion

7.1 Allgemeines

Die kinetisch kontrollierten Reaktionen der Allyl-Anionen lassen sich durch die Ladungsverteilung ausgezeichnet beschreiben: Die Ladungsdichten in den Pentadienyl-Anionen 190-192 z.B. stehen in Einklang mit dem Verlauf der Protonierung sowie den Umsetzungen mit Methyljodid und Ethylenoxid¹¹⁰⁻¹¹⁸.



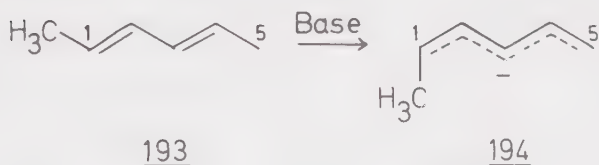
Pople- π -SCF:

1_1	-0.40	-0.42	-0.34
1_3	-0.36	-0.38	-0.39
1_5		-0.39	

Den Reaktionen 1-substituierter Allyl-Anionen mit Elektrophilen kommt große präparative Bedeutung zu. Wie in Schema 2 (S. 6, vereinfacht gezeigt wurde, entspricht der Angriffsort der Elektrophile dem Ladungsschwerpunkt²¹: Donor-Substituenten lenken in 3-Position, Acceptor-Sub-

stituenten in 1-Position. Abweichungen von diesem Schema sind meist auf sterische Hinderung zurückzuführen. Dazu kommen noch Ionenpaar-Effekte¹¹⁹⁻¹²¹, die sich zum Teil aus der "Blockierung" des stärker geladenen C-Atoms durch das Metall-Gegenion verstehen lassen.

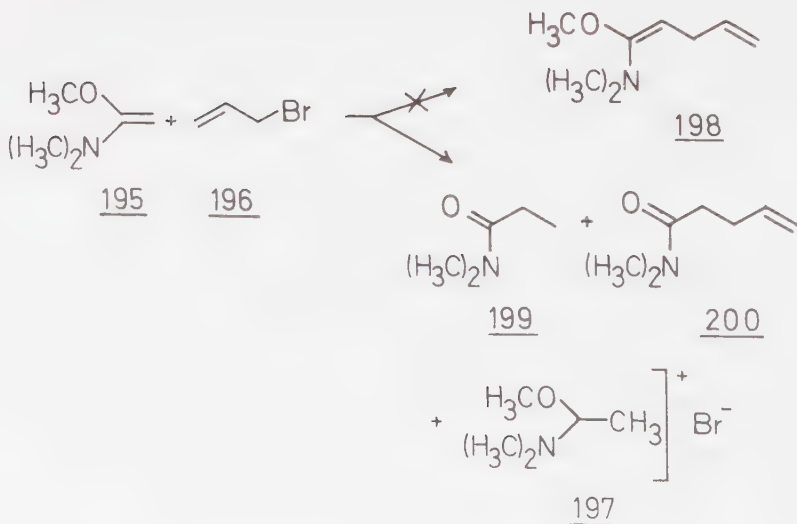
Reaktionen 1-substituierter Pentadienyl-Anionen sind wenig beschrieben worden. Das 1-Methyl-pentadienyl-Anion (194) konnte als Zwischenstufe der basenkatalysierten Isomerisierung von 1.4-Hexadien (193) bei -20°C in flüssigem Ammoniak als Kaliumsalz durch NMR-Spektroskopie beobachtet werden¹²². Es liegt in der cis-1-Methyl-W-Konformation 194 vor¹¹².



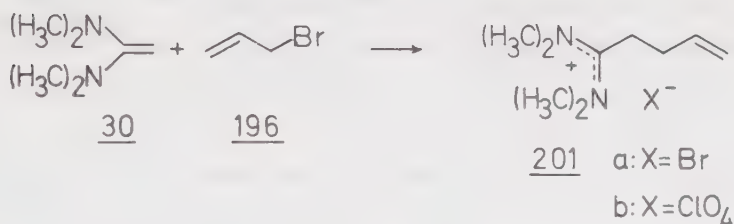
Durch ihren elektronenabstoßenden Effekt destabilisiert eine Methylgruppe im Vergleich zum Proton ein Carbanion¹²¹; dadurch weist in 194 C-5 die größte negative Ladungsdichte auf^{122,123}. Im Rahmen dieser Arbeit sollte am donorsubstituierten Pentadienyl-Anion gezeigt werden, inwieweit der Ort des elektrophilen Angriffs von der Ladungsverteilung bestimmt wird.

7.2 Herstellung des 1.1-Bis-dimethylamino-1.4-pentadiens

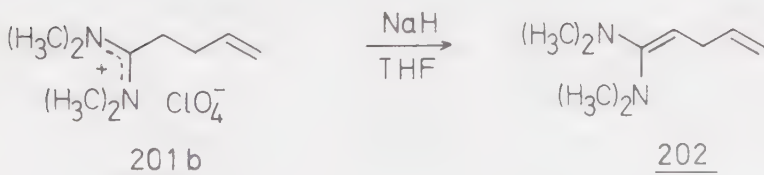
Die Deprotonierung von 1.4-Pentadienen liefert Pentadienyl-Anionen¹²⁴. 1.4-Pentadiene mit Donorsubstituenten in 1-Position sollten sich durch Umsetzung von Ketenacetal-Derivaten mit Allylhalogeniden erhalten lassen. Die Reaktion des Keten-O.N-acetals 195 mit Allylbromid 196 ergibt in geringen Ausbeuten das in Diethylether schlecht lösliche Bromid 197 und ein etherlösliches Gemisch, aus dem 198 nicht isoliert werden konnte. Das IR-Spektrum (1660 cm^{-1}) des Reaktionsgemisches und Dünnschichtchromatogramme lassen die Anwesenheit der Amide 199 und 200 vermuten.



Reaktionen, die zu diesem Produktgemisch führen, sollten sich bei Verwendung des Ketenaminals 30 ausschließen lassen. Das Ketenaminal 30 wird von Allylbromid (196) tatsächlich nahezu quantitativ zum hygroskopischen Bromid 201a alkyliert; aus seiner wäßrigen Natriumperchloratlösung läßt sich das Perchlorat 201b ausfällen. Bei der Zugabe von Triethylamin zum Reaktionsgemisch oder bei der Verwendung von zwei Äquivalenten 30 wird ebenfalls nur das Bromid 201a erhalten.



Die Deprotonierung von 201b zum 1,1'-Bis-Dimethylamino-1,4-pentadien (202) gelingt mit Natriumhydrid in absol. Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur innerhalb von 12 Std. (vgl. Tabelle 22).



7.3 Deprotonierung des 1.4-Pentadiens 202

Bei der Behandlung von 202 mit Natriumhydrid oder Kaliumhydrid in Diethylether oder Tetrahydrofuran kam es zu keiner Reaktion; 202 wurde unverändert zurückgewonnen. N-Butyllithium vermochte selbst in Gegenwart von Kaliumtert.-butanolat¹²⁵ 202 nicht zu metallieren.

7.3.1 Umsetzung von 202 mit Lithiumdialkylamiden

Bei der Einwirkung von Lithiumdiethylamid oder Lithiumdiisopropylamid auf 202 in Ether bei -20°C konnte das Pentadienyl-Anion 203 nicht isoliert werden. Da bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches - Zerstören des Lithiumamids mit Methyljodid und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum - das Isomerisierungsprodukt 204 isoliert werden konnte (Tabelle 22), muß intermediär das Anion 203 gebildet worden sein.

Basenkatalysierte Isomerisierungen von Olefinen sind mehrfach untersucht worden¹²¹. In einzelnen Fällen konnten Pentadienyl-Anionen als Zwischenstufen durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden¹²⁴. Wie im Abschnitt 7.1 erwähnt, liegen unsubstituierte oder 1-methylsubstituierte Pentadienyl-Anionen in der W-Form vor. Da im PMR-Spektrum von 204 die Kopplungskonstante der Protonen Ha und Hb ($J_{\text{Ha},\text{Hb}} = 15 \text{ Hz}$) den charakteristischen Wert für die trans-Kopplung zeigt und somit auf die trans-Stellung

dieser Protonen hinweist, muß auch das Anion 203 in der W-Form vorgelegen haben.

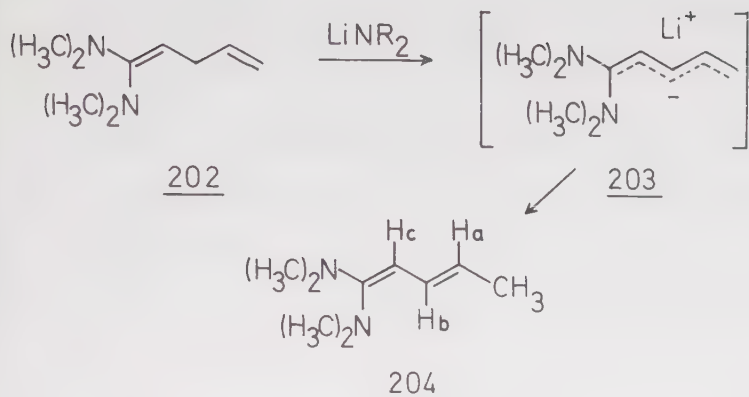


Tabelle 22 Physikalische Daten von 202 und 204

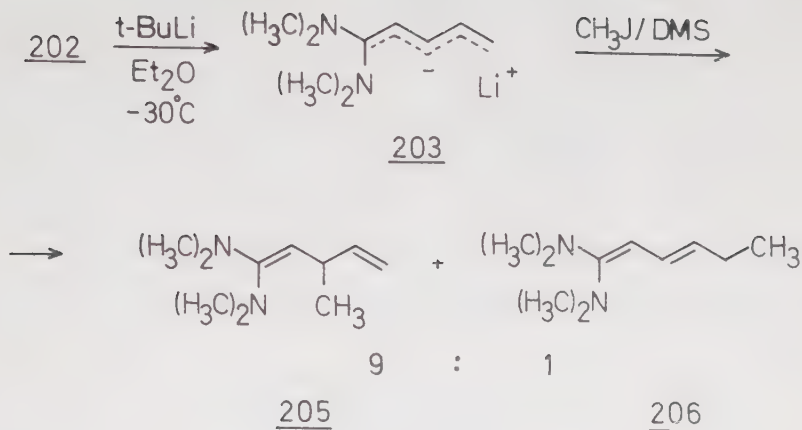
Verb.	Sdp. °C/Torr	IR(Film) cm ⁻¹	FMR (CDCl ₃) δ (ppm)
<u>202</u>	59-60/10		2.44 (6H; s) 2.68 (6H; s) 2.89 (2H; m) 3.53 (1H; t) 4.75-5.19 (2H; m) 5.52-6.20 (1H; m)
<u>204</u>	28/1	1610 1645	1.71 (3H; m) 2.48 (3H; s) 2.55 (3H; s) 2.74 (6H; s) 4.41 (1H; m) 4.69-5.49 (1H; m) 5.81-6.39 (1H; m)

7.3.2 Umsetzung von 202 mit tert.-Butyllithium

Gibt man zu einer Lösung von 202 in Diethylether bei -30°C eine äquivalente Menge einer 15proz. Lösung von tert.-Butyllithium in Pentan, so scheidet sich das 1,1'-Bis-dimethylamino-pentadienyllithium 203 als gelber Festkörper ab. Dieser ist sehr instabil und zersetzt sich bei Temperaturerhöhung über -10°C . Wegen seiner Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und seiner Reaktivität gegenüber polaren Lösungsmitteln gelang die Aufnahme von PMR-Spektren nicht.

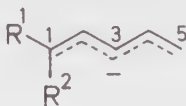
7.4 Alkylierung des Pentadienyl-Anions 203

Der Angriff von Methyljodid an 203 bei -78°C erfolgt überwiegend am C-3. Man erhält die C-3 und C-5 alkylierten Produkte 205 und 206 im Verhältnis 9:1. Führt man die Alkylierung mit dem im Vergleich zu Methyljodid polareren Dimethylsulfat durch, so erhält man etwas überraschend annähernd das gleiche Produktverhältnis. Die Zugabe von N.N.N'.N'-Tetramethyl-diamino-ethylen als Komplexmierungsmittel für das Lithium-Kation änderte nichts an diesen Resultaten.



HMO-Rechnungen^{126,127} (siehe Tabelle 23) und NMR-spektroskopische Ergebnisse^{112,123} zeigen - wie schon erwähnt -, daß sich am C-5 1-donorsubstituierter Pentadienyl-Anionen die größte negative Ladung befindet. Durch den ladungskontrollierten Angriff eines Elektrophils sollte daher das am C-5 alkylierte Produkt begünstigt werden. Die überwiegende Reaktion am C-3 von 203 könnte dadurch erklärt werden, daß die Position 5 durch das Lithium-Ion "blockiert" ist (Kationen und ambidente Anionen sind umso stärker assoziiert, je kleiner das Kation ist^{128,129}).

Tabelle 23 HMO-Ladungsverteilung 1-donorsubstituierter
Pentadienyl-Anionen



R ¹	R ²	C-1	C-3	C-5
H	H	-0.333		
H	CH ₃	-0.208	-0.351	-0.374
H	NH ₂	-0.210	-0.351	-0.394
NH ₂	NH ₂	-0.101	-0.360	-0.450

Nach diesem Resultat und Ergebnissen mit Dienolat-Anionen^{21,130}, die allerdings noch der Verbreiterung und Vertiefung bedürfen, scheint bei offenkettigen, ambifunktionellen Anionen mit mehr als drei Zentren weder die Ladungsdichte, noch der Grenzorbitalkoeffizient eine unmittelbare Aussage über den Verlauf der Umsetzung mit Elektrophilen zu erlauben.

C Experimenteller Teil

Verwendete Geräte:

Kernresonanzspektrometer A 60 und EM 360 (Hersteller Varian) (alle FMR Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und Modell 157 (Routine-messungen) (Hersteller Perkin-Elmer)

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer RPQ 20 C (Hersteller C. Zeiss)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Firma E. Merck verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften^{131,132}.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

1) (3-Morpholino-1.3-bis-methylthio-prop-2-en-yliden)-
morpholinium-perchlorat (22a)

Zu 1 g 4a (3 mmol) suspendiert in Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 0.52 g Morpholin (6 mmol) gegeben. Danach wurde 15 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte ein hellgelber Feststoff aus, der aus Chloroform/Essigester umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.1 g (92 %). Gelbe Nadeln, Schmp. 183-184°C.

$C_{13}H_{23}ClN_2O_6S_2$	Ber.	C	38.75	H	5.75	N	6.95
(402.91)	Gef.	C	38.92	H	5.73	N	6.32

$PMR_{(CDCl_3)}$: δ = 2.56 (6H; s), 3.73 (16H; m), 5.76 (1H; s).

2) (3-Morpholino-1.3-bis-ethylthio-prop-2-en-yliden)-
morpholinium-perchlorat (22b)

Vorschrift analog zu 1).

Ansatz: 1 g 4b (2.6 mmol) und 0.44 g Morpholin (5.2 mmol).

Ausbeute: 0.9 g (81 %). Gelbe Nadeln (aus Chloroform/
Essigester), Schmp. 176-177°C.

$PMR_{(CDCl_3)}$: δ = 1.40 (6H; t), 3.11 (4H; q), 3.79 (16H; m),
5.98 (1H; s).

3) N.N-Dimethyl-(1.3-bis-dimethylamino-3-phenyl-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (36)

Zu 20.8 g N.N-Dimethyl-benzamidchlorid (35) (101 mmol) gelöst in 150 ml absol. Methylenchlorid und 10.3 g Triethylamin (101 mmol) wurde bei 0°C 11.62 g 1.1-Bis-dimethylamino-ethylen (30) (101 mmol), gelöst in 50 ml absol. Ether, unter Rühren zugetropft. Danach wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Bei der portionsweisen Zugabe einer gesättigten Na-Perchloratlösung schied sich 36 kristallin ab.

Ausbeute: 22 g (63 %). Hellgelbe Prismen (aus Methanol/Ether), Schmp. 151-152°C.

$C_{15}H_{24}ClN_3O_4$	Ber.	C	52.09	H	6.99	N	12.15
(345.82)	Gef.	C	52.55	H	7.17	N	12.08

4) N.N-Dimethyl-(1.3-bis-dimethylamino-3-tert.-butyl-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (38)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 7.58 g N.N-Dimethyl-trimethylacetamidchlorid (37) (40 mmol), 4.7 g 30 (40 mmol) und 4.17 g Triethylamin (40 mmol).

Ausbeute: 8.9 g (68 %). Gelbe Quader (Chloroform/Essig-
ester), Schmp. 82-84°C.

$C_{13}H_{28}ClN_3O_4$	Ber.	C	48.00	H	8.67	N	12.61
(325.83)	Gef.	C	48.17	H	8.43	N	12.43

5) N.N-Dimethyl-(1.3-bis-dimethylamino-3-methylthio-
prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (42a)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 8.70 g N.N-Dimethyl-methylthio-formamidchlorid (39a)
(50 mmol), 5.7 g 30 (50 mmol) und 1.01 g Triethylamin
(50 mmol).

Ausbeute: 9.6 g (61 %). Fahlgelbe, verfilzte Nadelchen
(Chloroform/Essigester), Schmp. 114-115°C.

$C_{10}H_{22}ClN_3O_4S$	Ber.	C	38.03	H	7.04	N	13.30
(315.81)	Gef.	C	38.37	H	7.10	N	11.99

6) N.N-Dimethyl-(1.3-bis-dimethylamino-3-ethylthio-
prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (42b)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 11.4 g 39b (60 mmol), 6.92 g 30 (60 mmol) und
6.12 g Triethylamin (60 mmol).

Ausbeute: 16.2 g (82 %). Gelbe Nadeln (aus Methanol/Ether),
Schmp. 100-101°C.

$C_{11}H_{24}ClN_3O_4S$	Ber.	C	40.05	H	7.33	N	12.74
(329.84)	Gef.	C	40.35	H	7.57	N	12.40

7) 2-(β,β -Bis-dimethylamino-vinyl)-3-methyl-thiazol-
inium-perchlorat (43)

Wie in Versuch 3) beschrieben wurde 15.1 g 3-Methyl-2-chlor-thiazolinium-chlorid (41) (87 mmol), 10.0 g 30 (87 mmol) und 0.88 g Triethylamin (87 mmol) umgesetzt. Bei der Zugabe einer gesättigten Na-Perchloratlösung scheidet sich 43 als Öl ab. Es wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand aus Methanol/Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 21.9 g (80 %). Fahlgelbe Nadeln, Schmp. 78-79°C.

$C_{10}H_{20}ClN_3O_4S$	Ber.	C	38.23	H	6.43	N	13.38
(313.8)	Gef.	C	38.41	H	6.40	N	12.81

8) N,N-Dimethyl-(3-dimethylamino-1.3-bis-methylthio-
prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (25a)

Wie in Versuch 3) beschrieben erhielt man aus 8.7 g 39a (50 mmol), 5.85 g 1-Dimethylamino-1-methylthio-ethylen (44a) (50 mmol) und 5.05 g Triethylamin (50 mmol) 12.4 g

(78 %) 25a in Form gelber Prismen (aus Chloroform/Essig-
ester) mit dem Schmp. 140-141°C.

$C_9H_{19}ClN_2O_4S_2$	Ber.	C	33.95	H	6.00	N	8.79
(318.84)	Gef.	C	34.22	H	6.01	N	8.66

9) N.N-Dimethyl-(3-dimethylamino-1.3-bis-ethylthio-
prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (25b)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 2.61 g 39b (13 mmol), 1.82 g 1-Dimethylamino-1-
ethylthio-ethylen (44b) (13 mmol) und 1.4 g Triethylamin
(13 mmol).

Ausbeute: 3.4 g (75 %). Gelbe Prismen (aus Ethanol/Ether),
Schmp. 55-57°C.

$C_{11}H_{23}ClN_2O_4S_2$	Ber.	C	38.08	H	6.68	N	8.07
(346.90)	Gef.	C	38.00	H	6.81	N	8.32

10) N-Methyl-2-methylthio-3-(dimethylamino-methylthio-
methyliden)-pyrrolidinium-perchlorat (46)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 6.96 g 39a (39 mmol), 5.16 g N-Methyl-2-methyl-
thio- Δ^2 -pyrrolin (45) (39 mmol) und 5.6 g Triethylamin
(39 mmol).

Ausbeute: 5.9 g (46 %). Gelbe Prismen (aus Methanol/Ether), Schmp. 82-83°C.

$C_{10}H_{19}ClN_2O_4S_2$	Ber.	C	36.30	H	5.78	N	8.47
(330.85)	Gef.	C	36.51	H	5.76	N	8.24

11) 2-Methyliden-3-methyl-thiazolidin (47)

7.85 g 2.3-Dimethyl-2-thiazolinium-jodid (33 mmol) wurde zu 0.85 g Na-Hydrid (36 mmol) in 75 ml absol. Tetrahydrofuran gegeben und heftig gerührt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde unter Luftausschluß mit Hilfe einer Fritte der feste Rückstand abgesaugt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 2.4 g (65 %). Fahlgelbe Flüssigkeit, Sdp. 68-69°C/11 Torr.

PMR(C_6D_6): δ = 2.36 (3H; s), 2.67 (4H; m), 3.93 (2H; d).

12) 2-(3-Methyl-2-methyliden-thiazolidin)-3-methyl-thiazolinium-perchlorat (48)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 4.49 g 2-Chlor-3-methyl-2-thiazolinium-chlorid (41) (26 mmol), 3.0 g 47 (26 mmol) und 2.63 g Triethylamin (26 mmol).

Ausbeute: 6.0 g (74 %). Gelbe Nadeln (aus Methanol),
Schmp. 190-191°C.

$C_9H_{15}ClN_2O_4S_2$	Ber.	C	34.33	H	4.80	N	8.86
(314.8)	Gef.	C	34.25	H	4.83	N	8.90

13) N.N-Dimethyl-(1.3-bis-dimethylamino-3-ethoxy-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (50)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 12.1 g N.N-Dimethyl-chlorformamidinium-chlorid (31)
(70 mmol), 8.14 g 1-Dimethylamino-1-ethoxy-ethylen (49)
(70 mmol) und 7.14 g Triethylamin (70 mmol).

Ausbeute: 16.5 g (75 %). Farblose Quader (aus Methanol/
Ether), Schmp. 99-100°C.

$C_{11}H_{24}ClN_3O_5$	Ber.	C	42.15	H	7.71	N	13.37
(313.78)	Gef.	C	42.43	H	7.74	N	13.00

14) N.N-Dimethyl-(3-dimethylamino-1.3-di-tert.-butyl-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (54)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 9.5 g N.N-Dimethyl-trimethylacetamidchlorid (37)
(51 mmol), 6.55 g 1-Dimethylamino-1-tert.-butyl-ethylen
(53) (51 mmol) und 5.2 g Triethylamin (51 mmol).

Ausbeute: 12.6 g (73 %). Gelbe, feine Plättchen (aus CHCl_3 /Essigester), Schmp. 164-165°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_4$	Ber.	C	53.24	H	9.23	N	8.27
(338.88)	Gef.	C	53.29	H	9.00	N	8.18

15) N.N-Dimethyl-(1-methylthio-3-dimethylamino-3-tert.-butyl-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (55a)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 5.2 g 39a (29 mmol), 3.8 g 53 (29 mmol) und 2.92 g Triethylamin (29 mmol).

Ausbeute: 7.9 g (83 %). Gelbe Nadeln (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 105-107°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$	Ber.	C	43.83	H	7.66	N	8.52
(328.8)	Gef.	C	44.06	H	7.71	N	8.25

16) N.N-Dimethyl-(1-ethylthio-3-dimethylamino-3-tert.-butyl-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (55b)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 7.3 g 39b (38 mmol), 4.8 g 53 (38 mmol) und 3.8 g Triethylamin (38 mmol).

Ausbeute: 9.2 g (71 %). Gelbe Prismen (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 96-97°C.

$C_{13}H_{27}ClN_2O_4S$	Ber.	C	45.53	H	7.93	N	8.17
(342.89)	Gef.	C	45.70	H	7.90	N	7.67

17) (3Pyrrolidino-1.3-diphenyl-prop-2-en-yliden)-pyrrolidinium-perchlorat (58)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 2.1 g Pyrrolidino-benzamidchlorid (57) (9 mmol), 2.63 g α -Pyrrolidino-styrol (56) (9 mmol) und 0.9 g Triethylamin (9 mmol).

Ausbeute: 3.87 g (74 %). Farblose Nadeln (aus Chloroform/Ether), Schmp. 192-193°C.

$C_{23}H_{27}ClN_2O_4$	Ber.	C	64.10	H	6.32	N	6.50
(430.9)	Gef.	C	64.16	H	6.18	N	6.72

18) N.N-Dimethyl-(1-tert.-butyl-3.3-bis-methylthio-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (60)

Zu einer Lösung von 2.25 g 53 (17 mmol) in absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff bei -40°C 1.35 g Schwefelkohlenstoff (17 mmol) langsam unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde bei -40°C 30 Min. gerührt und zu der orangeroten Lösung 5.04 g Methyljodid (35 mmol) zuge- tropft. Dabei entfärbte sich die Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein gelbes Öl zurück,

aus dessen wäßriger Lösung mit gesättigter Na-Perchloratlösung gelbe Kristalle erhalten wurden.

Ausbeute: 1.35 g (23 %). Gelbe Nadeln (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 89-90°C.

$C_{11}H_{22}ClNO_4S_2$	Ber.	C	39.80	H	6.68	N	4.22
(331.88)	Gef.	C	41.23	H	6.75	N	4.37

19) N.N-Dimethyl-(1-dimethylamino-2.3.3-tris-piperidino-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (66)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 2.04 g 31 (11 mmol), 3.3 g Tripiperidino-ethylen (65) (11 mmol) und 1.2 g Triethylamin (11 mmol).

Ausbeute: 2.15 g (41 %). Fahlgelbe Plättchen (aus Methanol/Ether), Schmp. 189-191°C.

$C_{22}H_{42}ClN_5O_4$	Ber.	C	55.50	H	8.89
(476.06)	Gef.	C	54.15	H	8.50

Molekulargewicht (osmometrisch) 478.

20) N.N-Dimethyl-(1.3.3-tris-dimethylamino-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (75)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 3.64 g 31 (21 mmol) und 4.90 g Tetramethylguanidin (74) (42 mmol).

Ausbeute: 6.1 g (93 %). Farblose Plättchen (aus Ethanol), Schmp. 193-194°C, Lit.⁵⁸: Schmp. 189-190°C.

$C_{10}H_{24}ClN_5O_4$	Ber.	C	38.27	H	7.71	N	22.32
(313.79)	Gef.	C	38.35	H	6.63	N	21.04

21) N,N-Dimethyl-(1-phenyl-3.3-bis-dimethylamino-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (76)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 11.57 g 35 (56 mmol) und 13.04 g 74 (112 mmol).

Ausbeute: 11.5 g (59 %). Farblose Quader (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 93-94°C.

$C_{14}H_{23}ClN_4O_4$	Ber.	C	48.48	H	6.68	N	16.16
(346.81)	Gef.	C	48.11	H	6.62	N	14.73

22) N,N-Dimethyl-(1-tert.-butyl-3.3-bis-dimethylamino-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (77)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 6.23 g 37 (33 mmol) und 7.79 g 74 (66 mmol).

Ausbeute: 7.76 g (71 %). Farblose Plättchen (Chloroform/Essigester), Schmp. 95-97°C.

$C_{12}H_{27}ClN_4O_4$	Ber.	C	44.10	H	8.33	N	17.14
(326.83)	Gef.	C	43.55	H	8.28	N	16.08

23) N.N-Dimethyl-(1-methylthio-3.3-bis-dimethylamino-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (78a)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 7.85 g 39a (45 mmol) und 10.38 g 74 (90 mmol).

Ausbeute: 12.0 g (84,5 %). Farblose Plättchen (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 98-99°C.

$C_9H_{21}ClN_4O_4S$	Ber.	C	34.12	H	6.68	N	17.69
(316.8)	Gef.	C	34.29	H	6.54	N	16.10

24) N.N-Dimethyl-(1-ethylthio-3.3-bis-dimethylamino-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (78b)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 10.35 g 39b (55 mmol) und 12.66 g 74 (110 mmol).

Ausbeute: 17.1 g (93 %). Farblose Nadeln (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 91-93°C.

$C_{10}H_{23}ClN_4O_4S$	Ber.	C	36.30	H	7.01	N	16.94
(330.84)	Gef.	C	36.22	H	6.84	N	15.16

25) N.N-Dimethyl-(1-chlor-3.3-bis-dimethylamino-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (79)

Vorschrift analog zu 3).

Ansatz: 8.8 g N.N-Dimethyl-dichlormethylen-ammoniumchlorid (22)

(54 mmol) und 12.46 g 74 (108 mmol).

Ausbeute: 9.7 g (58 %). Farblose Plättchen (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 105-106°C.

$C_8H_{18}Cl_2N_4O_4$	Ber.	C	31.49	H	5.94	N	18.36
(305.16)	Gef.	C	31.83	H	5.94	N	17.35

26) N.N-Diethyl-(1-phenyl-2-diethylamino-2-tert.-butyl-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat
(82)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 4.22 g N.N-Diethyl-trimethylacetamidchlorid (81) (19 mmol), 3.5 g N.N-Diethyl-benzamidin (80) (19 mmol) und 2.0 g Triethylamin (19 mmol).

Ausbeute: 2.7 g (34 %). Farblose Plättchen (aus Chloroform/Essigester), Schmp. 84-85°C.

27) N.N-Dimethyl-(1-methylthio-3-diethylamino-3-phenyl-2-aza-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (83)

Vorschrift analog zu 7).

Ansatz: 3.27 g 39 (18 mmol), 3.3 g 80 (18 mmol) und 1.8 g Triethylamin (18 mmol).

Ausbeute: 1.7 g (25 %). Hellgelbes Öl.

28) 1.3-Bis-dimethylamino-3-diethylamino-propen (106)

Zu einer Lösung von 3.9 g Lithiumdiethylamid (50 mmol) in 50 ml absol. Tetrahydrofuran wurde bei -10°C unter Luftausschluß portionsweise 6.35 g 1.3-Bis-dimethylamino-propenylumchlorid (21) (50 mmol) unter Rühren gegeben. Anschließend wurde die Lösung unter Stickstoff durch eine Fritte filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 4.3 g (43 %). Schwach gelbe, luftempfindliche Flüssigkeit mit dem Sdp. $50-51^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$.

PMR(C_6D_6): δ = 0.99 (6H; q), 2.26 (9H; s), 2.40 (3H; s),
2.84 (5H; m), 4.0 (1H; 2d, $J_1 = 9 \text{ Hz}$,
 $J_2 = 14 \text{ Hz}$), 5.82 (1H; 2d, $J_1 = 14 \text{ Hz}$,
 $J_2 = 3 \text{ Hz}$).

29) 1.1.3-Tris-dimethylamino-3-phenyl-propadien (107)

2.53 g Natrium (110 mmol) wurden in 150 ml flüssigem absol. Ammoniak gelöst und in das Amid umgewandelt. Zu der hellgrauen Suspension wurden portionsweise 8 g 36 (23 mmol) gegeben, wobei kräftig gerührt wurde. Nach beendeter Zugabe wurde 45 Min. gerührt. Anschließend gab man 100 ml stickstoffgesättigtes Pentan zu dem Gemisch. Nun erwärmte man gelinde mit dem Fön. Nach etwa 1 Std.

war das Ammoniak verdampft und das Pentan, in dem 107 gelöst war, wurde unter Stickstoff von dem festen Rückstand abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde schließlich im Vakuum abgedampft und 107 im Kugelrohr destilliert. Ausbeute: 4.2 g (75 %). Fahlgelbe Flüssigkeit mit dem Sdp. $70^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ (Kugelrohrdestillation).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3$	Ber.	C	73.40	H	9.47	N	17.13
(245.35)	Gef.	C	73.99	H	9.28	N	17.20

30) 1.1.3-Tris-dimethylamino-3-ethylthio-propadien (108)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 4.6 g Natrium (200 mmol) und 12.8 g 42b (39 mmol) in 200 ml flüssigem Ammoniak.

Ausbeute: 7.2 g (81 %). Gelbe Flüssigkeit mit Sdp. $95^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ (Kugelrohrdestillation).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$	Ber.	C	57.29	H	10.11	N	18.32
(229.37)	Gef.	C	57.57	H	10.27	N	17.96

31) β . β -Bis-dimethylamino-2-vinyliden-3-methyl-thiazolidin (109)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 3.45 g Natrium (150 mmol) und 10 g 43 (32 mmol).

Ausbeute: 4.6 g (68 %). Hellgelbe Flüssigkeit mit dem Sdp. $70^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ (Kugelrohrdestillation).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$	Ber.	C	56.29	H	8.98	N	19.69
(213.33)	Gef.	C	56.11	H	9.11	N	19.39

32) 1.1.3-Tris-dimethylamino-3-ethoxy-propadien (110)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 3.45 g Natrium (150 mmol) und 8.9 g 50 (28 mmol).

Ausbeute: 3.9 g (65 %). Farblose Flüssigkeit mit dem Sdp. $70^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ (Kugelrohrdestillation).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$	Ber.	C	61.93	H	10.86	N	19.70
(213.31)	Gef.	C	62.23	H	10.96	N	20.09

33) 1-Dimethylamino-1-tert.-butyl-2-cyan-ethylen (111)

Wie in Versuch 29) beschrieben wurden 5.75 g Natrium (250 mmol) in 250 ml flüssigem absol. Ammoniak gelöst, in das Amid umgewandelt und 18.5 g 38 (57 mmol) zugegeben. Zu dem Gemisch wurden 200 ml sauerstofffreies Pentan gegeben und das Ammoniak verdampft. Beim Abkühlen der Pentanlösung auf -60°C schieden sich farblose Kristalle ab, die sich über eine -60°C gekühlte Stickstoff-fritte absaugen ließen. Die Destillation im Kugelrohr bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ ergab eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.1 g (25 %).

$C_9H_{16}N_2$	Ber.	C	71.01	H	10.59	N	18.40
(152.24)	Gef.	C	71.33	H	10.71	N	18.23

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 152.

34) 1.1.3-Tris-dimethylamino-3-tert.-butyl-propadien (112)

Die beim Versuch 33) nach Abtrennen von 111 erhaltene Pentanlösung enthielt das Allen 112. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde 112 im Kugelrohr bei $60^\circ C / 10^{-3}$ Torr destilliert.

Ausbeute: 6.4 g (50 %). Farblose Flüssigkeit.

$C_{13}H_{27}N_3$ (225.35)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 225.

35) N.N.N'.N'-Bis-dimethyl-(1-dimethylamino-3-tert.-butyl-propandiylden)-ammonium-bis-perchlorat (113)

Zu 100 mg 112 (0.4 mmol) in 5 ml absol. sauerstofffreien Pentan wurden unter Rühren bei $-78^\circ C$ 2 Tropfen 70proz. Perchlorsäure gegeben. Die ausgeschiedenen, farblosen Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Essigester gewaschen.

Ausbeute: 125 mg (73 %). Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. $170-171^\circ C$.

$C_{13}H_{29}Cl_2N_3O_8$	Ber.	C	36.85	H	6.89	N	9.85
(426.3)	Gef.	C	37.09	H	7.12	N	9.72

36) N.N-Dimethyl-(1.3.3-tris-dimethylamino-2-methyl-thio-prop-2-en-yliden)-ammonium-perchlorat (115)

Zu 1.9 g frisch hergestelltem Methansulfenylchlorid (2.3 mmol) in 20 ml absol. Ether wurden bei $-78^{\circ}C$ unter Rühren 0.5 g 1 (2.3 mmol), gelöst in 5 ml absol. Ether, getropft. Es fiel ein gelbes Öl aus. Nach Zugabe überschüssiger 70proz. Perchlorsäure entstanden gelbe Kristalle, die aus Chloroform/Essigester umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 0.67 g (82 %). Gelbe Prismen, Schmp. $140-141^{\circ}C$.

$C_{12}H_{27}ClN_4O_4S$	Ber.	C	40.16	H	7.58	N	15.61
(358.8)	Gef.	C	40.37	H	7.59	N	14.72

PMR($CDCl_3$): δ = 2.03 (3H; s), 3.07 (24H; s).

37) N.N.N'.N'-Bis-dimethyl-(1.4-bis-dimethylamino-2.3-tetrakis-dimethylamino-dimethyliden-butan-diyliden)-ammonium-bis-tetrafluoroborat (122)

Zu 0.374 g Silbertetrafluoroborat (1.9 mmol) suspendiert in 40 ml absol. Toluol wurden unter Rühren bei $-78^{\circ}C$

0.41 g 1 (1.9 mmol) gegeben. Anschließend wurde 30 Min. gerührt. Der feste Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und die so entstandene Lösung mehrmals filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben farblose Kristalle zurück.

Ausbeute: 0.43 g (77 %). Farblose Prismen, Schmp. 145-146°C.

$C_{22}H_{48}B_2F_8N_8$	Ber.	C	44.15	H	8.09	N	18.75
(598.26)	Gef.	C	44.30	H	8.08	N	18.37

Molekulargewicht (osmometrisch) 592.5.

PMR($CDCl_3$): δ = 2.93 (s).

38) N.N-Dimethyl-[1-dimethylamino-2-(dimethylamino-phenyl)-methyliden-3-(4-nitrophenyl-imino)-3-(4-nitrophenylamino)-propyliden]-ammonium-perchlorat (127a)

Zu 245 mg 107 (1 mmol), gelöst in 10 ml absol. Ether, wurde bei -40°C 284 mg 125 (1 mmol), gelöst in 20 ml absol. Tetrahydrofuran, unter Rühren zugetropft. Die Lösung färbte sich intensiv rot. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der rote Feststoff in wenig Chloroform aufgenommen und mit einigen Tropfen 70proz. Perchlorsäure versetzt. Die dabei erhaltenen gelben Kristalle wurden aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert.

Ausbeute: 0.4 g (67 %). Gelbe Kristalle, Schmp. 325°C.

$C_{28}H_{32}ClN_7O_8$ Ber. C 53.37 H 5.12

(630.1) Gef. C 51.05 H 5.56

PMR($DMSO-d_6$): δ = 2.45 (18H; s), 7.61 (13H; m),
9.56 (1H; s).

39) Dipol aus den Allenen 1 und 133 (134)

Zu einer Lösung von 210 mg 1 (1 mmol) in 25 ml absol. Ether bei -60°C wurden 329 mg Tetrakis-ethoxycarbonyl-allen (133) in 25 ml absol. Ether unter Rühren und Stickstoff zugetropft. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur schieden sich gelbe Kristalle ab, die nach Zugabe von wenig Pentan abgesaugt und aus Benzol/Ether umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 0.47 g (87 %). Gelbe Prismen, Schmp. 200-201°C.

$C_{26}H_{44}N_4O_8$ Ber. C 57.70 H 8.20 N 10.38

(540.64) Gef. C 57.86 H 8.18 N 10.20

40) 2.4-Bis-dimethylamino-thiophen (136)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 2.3 g Natrium (100 mmol) in 150 ml flüssigem Ammoniak und 6.3 g 42a (20 mmol).

Ausbeute: 2.5 g (74 %). Gelbe Flüssigkeit mit dem Sdp.
75°C/10⁻³Torr (Kugelrohrdestillation).

C ₈ H ₁₄ N ₂ S	Ber.	C	56.49	H	8.32	N	16.41
(170.27)	Gef.	C	56.74	H	8.64	N	16.27

41) Umsetzung von 55b mit Natriumamid zu 155 und 156

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 1.7 g Na (75 mmol) und 5.5 g 55b (16 mmol).

Ausbeute: 2.5 g. Gemisch aus 155 und 156.

Sdp. 150°C/10⁻³Torr (Kugelrohrdestillation).

PMR(C₆D₆): δ = 1.26 (m), 2.62 (m), 5.62 (s).

42) Umsetzung von 25b mit Natriumamid zu 164 und 165

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 2.3 g Natrium (100 mmol) und 7.0 g 25b (20 mmol).

Man erhielt 3.7 g einer gelben Flüssigkeit, die zweimal
im Kugelrohr destilliert wurde. Sdp. 100°C/10⁻³Torr.

Die Werte der Elementaranalyse wurden bezogen auf Thiophen
164 bzw. auf Pyrrol 165, da das PMR-Spektrum auf das Vor-
liegen dieser beiden isomeren Verbindungen hinweist.

C ₉ H ₁₀ N ₂ S	Ber.	C	58.65	H	8.15	N	15.20
(134.3)	Gef.	C	58.27	H	9.17	N	13.91

43) N-Methyl-2.4-di-tert.-butyl-pyrrol (179)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 3.44 g Natrium (150 mmol) und 10.2 g 54 (30 mmol).

Ausbeute: 2.3 g (40 %). Farblose Flüssigkeit mit dem Sdp. 120°C/10 Torr (Kugelrohrdestillation).

$C_{13}H_{23}N$	Ber.	C	80.90	H	12.00	N	7.24
(193.32)	Gef.	C	81.40	H	12.20	N	8.02

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 193.

44) Umsetzung von 54 mit tert.-Butyllithium zu
179 und 181

Zu 3.39 g 54 (10 mmol), suspendiert in 30 ml absol. Ether bei -60°C, wurde unter Stickstoff 10 mmol tert.-Butyllithium in Pentan zugetropft. Dabei wurde heftig gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Diese Lösung wurde über Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert. Die erste Fraktion enthielt das Pyrrol 179. Ausbeute: 0.6 g (32 %).

Aus der zweiten Fraktion erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels 0.68 g (41 %) des Ketons 181 mit dem Sdp. 150°C/760 Torr (Kugelrohrdestillation).

$C_{11}H_{20}O$ Ber. C 78.60 H 11.96

(168.27) Gef. C 78.88 H 11.81

PMR(C_6D_6): δ = 0.73 (9H; s), 1.08 (9H; s), 6.32 (1H; d),
7.15 (1H; d).

IR(Film) 1700 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} .

45) 2.4-Bis-dimethylamino-1.3-thiazol (182a)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 3.5 g Natrium (150 mmol) und 9.85 g 78a (30 mmol).

Ausbeute: 3.5 g (68 %). Hellgelbe Flüssigkeit mit dem
Sdp. $80^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$.

$C_7H_{13}N_3S$ Ber. C 49.09 H 7.65 N 24.54 S 18.72

(171.2) Gef. C 49.64 H 7.76 N 23.06 S 18.41

46) 2.4-Bis-dimethylamino-5-methyl-1.3-thiazol (182b)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 3.14 g Natrium (136 mmol) und 9.0 g 78b (27 mmol).

Ausbeute: 3.25 g (65 %). Hellgelbe Flüssigkeit mit dem
Sdp. $84^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$.

$C_8H_{15}N_3S$ Ber. C 51.85 H 8.16 N 22.68

(185.2) Gef. C 52.38 H 8.34 N 22.39

47) N-Methyl-2.4-bis-dimethylamino-imidazol (186)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 3.91 g Natrium (170 mmol) und 10.7 g 75 (34 mmol).

Ausbeute: 3.43 g (60 %). Hellgelbe Flüssigkeit vom

Sdp. 70°C/10⁻³Torr (Kugelrohrdestillation).

C ₈ H ₁₆ N ₄	Ber.	C	57.11	H	9.59	N	33.30
(168.24)	Gef.	C	57.06	H	9.92	N	32.51

48) N-Methyl-2-tert.-butyl-4-dimethylamino-imidazol
(187)

Vorschrift analog zu 29).

Ansatz: 2.4 g Natrium (100 mmol) und 6.75 g 77 (20 mmol).

Ausbeute: 2.3 g (65 %). Hellgelbe Flüssigkeit vom

Sdp. 65°C/10⁻³Torr (Kugelrohrdestillation).

C₁₀H₁₉N₃ (181.3)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 181.

49) N.N-Dimethyl-(1-dimethylamino-but-3-en-yliden)-
ammonium-perchlorat (201b)

Eine Mischung aus 3.9 g 30 (34 mmol) und 4.1 g Allyl-
bromid (34 mmol), gelöst in 25 ml absol. Acetonitril,

wurde bei Raumtemperatur 12 Std. gerührt. Bei der Zugabe von Ether fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt und in möglichst wenig Wasser gelöst wurde. Durch Zugabe einer gesättigten Na-Perchloratlösung erhielt man 6.7 g (78 %) 201b.

Farblose Kristalle (aus Chloroform/Essigester),
Schmp. 78-80°C.

$C_9H_{19}ClN_2O_4$	Ber.	C	42.43	H	7.51	N	11.01
(254.7)	Gef.	C	42.70	H	7.50	N	10.61

50) 1.1-Bis-dimethylamino-1.4-pentadien (202)

Zu einer Suspension von 0.48 g Natriumhydrid (20 mmol) in 25 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff portionsweise 4.3 g 201b (17 mmol) gegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde kurz zum Sieden erhitzt, anschließend unter Stickstoff filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde destilliert.

Ausbeute: 1.8 g (69 %). Farblose Flüssigkeit, die sich rasch gelb färbt; Sdp. 59-60°C/10 Torr.

51) 1.1-Bis-dimethylamino-1.3-pentadien (204)

Zu 10 mmol Lithiumdiethylamid in 40 ml absol. Ether wurde bei -20°C 0.73 g 202 (10 mmol), gelöst in 10 ml absol. Ether, unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren getropft. Die Mischung wurde 1 Std. gerührt, dann unter Stickstoff bei -78°C 1.4 g Methyljodid (10 mmol) zugegeben. Die so erhaltene Lösung wurde durch eine G-4-Fritte filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Aus dem Rückstand wurde 204 destilliert.

Ausbeute: 1.1 g (69 %). Farblose Flüssigkeit mit Sdp. $28^{\circ}\text{C}/1$ Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2$	Ber.	C	70.07	H	11.76	N	18.16
(154.25)	Gef.	C	70.47	H	11.85	N	18.55

52) 1.1-Bis-dimethylamino-3-methyl-1.4-pentadien (205)

a) 1.54 g 202 (10 mmol) in 40 ml absol. Ether wurden auf -30°C gekühlt und dazu langsam unter kräftigem Rühren 5 ml einer 2 m tert.-Butyllithiumlösung in Pentan (10 mmol) unter Stickstoff getropft. Dabei bildete sich ein gelber kristalliner Niederschlag. Nach dem Abkühlen auf -78°C wurden 1.42 g Methyljodid (10 mmol) in wenig absol. Ether zugegeben.

Anschließend wurde durch eine Stickstofffritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der Rückstand, der außer 205 noch 10 % 206 enthielt, wurde destilliert und ergab reines 205.

Ausbeute: 0.9 g (55 %). Farblose Flüssigkeit mit dem Sdp. 71°C/10 Torr.

$C_{10}H_{20}N_2$	Ber.	C	71.37	H	11.98	N	16.65
(168.28)	Gef.	C	71.65	H	12.39	N	16.28

PMR(C_6D_6): δ = 1.15 (3H; d; J = 6.5 Hz), 2.35 (6H; s),
2.63 (6H; s), 2.89 (1H; m), 3.56
(1H; m), 4.77-5.30 (2H; m), 5.59-
6.23 (1H; m).

IR(Film) 1620 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} .

- b) Wie in Versuch 52a) beschrieben, wurde aus 1.54 g 202 (10 mmol) und 5 ml einer 2 m tert.-Butyllithiumlösung das 1.1-Bis-dimethylamino-pentadienyllithium (203) hergestellt und dazu 1.26 g Dimethylsulfat (10 mmol) gegeben.

Ausbeute: 0.72 g (43 %). Farblose Flüssigkeit mit dem Sdp. 71°C/10 Torr.

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen von Versuch 52a).

- c) Zu 203, hergestellt wie in Versuch 52a), wurde 1.16 g N.N.N'.N'-Tetramethyl-diamino-ethan (10 mmol) gegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 52a) bzw. 52b) beschrieben. Man erhielt 205 in entsprechenden Ausbeuten.

D Zusammenfassung

- 1) Eine einfache Synthese für donorsubstituierte Allyl-Kationsysteme wurde in der Umsetzung von Ketenacetal-Derivaten 30, 44, 45, 47, 49 und Enaminen 53, 56 mit Chlorformamidiniumchloriden 31, Amidchloriden 35, 37 und Alkylthioformamidchloriden 39, 41 gefunden (Abschnitt 1.2.3 und 1.2.4).
- 2) Das Tripiperidino-ethylen (65) wurde mit Chlorformamidiniumchlorid 31 zum Pentamino-allylsalz 66 umgesetzt (Abschnitt 1.2.5).
- 3) Die Umsetzung von Tetramethylguanidin (74) mit den unter 1) genannten Acylierungsmitteln liefert donorsubstituierte 2-Aza-allylsalze 75-79 (Abschnitt 2.2).
- 4) Die Deprotonierung des N.N-Dimethyl-(3-dimethylamino-prop-2-en-yliden)-ammonium-chlorids (21) mit Lithiumdialkylamiden gelang nicht. Lithiumdiethylamid reagiert unter Addition zum Aminoacroleinal 106 (Abschnitt 4.2).
- 5) Die Allylperchlorate 36, 42b, 43, 50 ergeben bei der Einwirkung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak neue elektronenreiche Allene 107-110 (Abschnitt 4.3).

- 6) Das Allylperchlorat 38 ergibt bei der Einwirkung von Natriumamid neben dem 1.1.3-Tris-dimethylamino-3-tert.-butyl-allen (112) das β -Cyan-enamin 111 (Abschnitt 4.4).
- 7) Das Tetrakis-dimethylamino-allen (1) wird von Silber-tetrafluoroborat zu einem Dikation 122 oxidiert (Abschnitt 5.2).
- 8) Aus Tetrakis-dimethylamino-allen (1) und Tetrakis-ethoxycarbonyl-allen (133) entsteht ein bei Raumtemperatur stabiler 1.4-Dipol 134 (Abschnitt 5.3.2).
- 9) Bei der Umsetzung von Tetrakis-dimethylamino-allen (1) mit Ketenen konnten keine 1:1-Addukte erhalten werden. Mit dem Bis-methoxycarbonyl-keten (132) entsteht das Dikation 122 (Abschnitt 5.3.3).
- 10) Die Allylperchlorate 42a und 25a ergeben bei der Einwirkung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak über Schwefel-Ylide als Zwischenstufen in guten Ausbeuten das 2.4-Bis-dimethylamino-thiophen (136) (Abschnitt 6.1).
- 11) Aus dem Allylperchlorat 54 entsteht mit Natriumamid oder tert.-Butyllithium durch Deprotonierung der Dimethylaminogruppe über ein Azomethin-ylid das N-Methyl-2.4-di-tert.-butyl-pyrrol (179) (Abschnitt 6.2).

- 12) 2.4-Bis-dimethylamino-1.3-thiazol (182a) bzw. 2.4-Bis-dimethylamino-1-methyl-imidazol (186) werden bei der Einwirkung von Natriumamid auf die 2-Aza-allylperchlorate 78a bzw. 75 gebildet (Abschnitt 6.3 und 6.4).
- 13) Aus dem 1.1-Bis-dimethylamino-1.4-pentadien (202) kann mit tert.-Butyllithium bei -30°C das 1.1-Bis-dimethylamino-pentadienyl-Anion (203) erhalten werden (Abschnitt 7.3.2).
- 14) Das Anion 203 wird von Methyljodid und Dimethylsulfat nicht am C-5, sondern am C-3 angegriffen. Es entsteht überwiegend das 1.1-Bis-dimethylamino-3-methyl-1.4-pentadien (205) (Abschnitt 7.4).

E Literaturübersicht

- 1) T.L. Cairns und B.C. McKusick
Angew.Chem. 73, 520 (1961)
- 2) A.G. Cook
"Enamines-Synthesis, Structure and Reaction"
Marcel Dekker, New York, London 1969
- 3) N. Wiberg
Angew.Chem. 80, 809 (1968)
- 4) A. Halleux und H.G. Viehe
J.Chem.Soc. C 1968, 1726
- 5) L. Duhamel, P. Duhamel und G. Flé
C.R.Acad.Sc.Paris (C) 271, 751 (1970)
- 6) H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper und D. Lach
Angew.Chem. 85, 581 (1973)
- 7) R.W. Hoffmann
Angew.Chem. 80, 823 (1968)
- 8) G.A. Wildshut, L. Brandsma und J.F. Arens
Rec.Trav.Chim. 88, 1132 (1968)
- 9) R. Gompper und U. Jersak
Tetrahedron Lett. 1973, 3409
- 10) J. Buter, S. Wassenaar und R.M. Kellog
J.Org.Chem. 37, 4045 (1972)
- 11) S. Tamagaki und S. Oae
Tetrahedron Lett. 1972, 1159
- 12) M. Takaku, S. Mitamura und H. Nozaki
Tetrahedron Lett. 1969, 3651 (s. auch 97)
- 13) A.J. Arduengo und E.M. Burgess
J.Am.Chem.Soc. 98, 5020 (1976)

- 14) W.J. Middleton
J.Org.Chem. 31, 3731 (1966)
- 15) H.W. Heine, R. Peavy und A.J. Durbetaki
J.Org.Chem. 31, 3924 (1966)
- 16) A. Padwa und L. Hamilton
J.Heterocycl.Chem. 4, 118 (1967)
- 17) R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies und H. Huber
Tetrahedron Lett. 1966, 397
- 18) R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber
J.Am.Chem.Soc. 89, 1753 (1967)
- 19) R. Huisgen, W. Scheer und H. Mäder
Angew.Chem. 81, 619 (1969)
- 20) J.A. Deyrup und W.A. Szabo
J.Org.Chem. 40, 2048 (1975)
- 21) R. Gompper und H.U. Wagner
Angew.Chem. 88, 389 (1976) und dort zit. Lit.
- 22) M.F. Hamer
The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 18
(Ed. A. Weissberger), Interscience Publ. New York 1964
- 23) L. Berlin und O. Riester
in: Houben-Weyl, 5/1d, 227 und dort zit. Lit.
- 24) Z. Arnold und F. Sorm
Chem.Listy 51, 1982 (1957)
- 25) D. Lloyd und H. McNab
Angew.Chem. 88, 496 (1976)
- 26) S.S. Malhorta und M.C. Whiting
J.Chem.Soc. 1960, 3812

- 27) G. Scheibe
Chem.Ber. 56, 137 (1923)
- 28) G. Schwarzenbach und K. Lütz
Helv.Chim.Acta 23, 1139 (1940)
- 29) Ch. Jutz und E. Müller
Angew.Chem. 78, 747 (1966)
- 30) R.W. Hoffmann, W. Schäfer und U. Bressel
Chem.Ber. 105, 2111 (1972)
- 31) H.G. Viehe und Z. Janousek
Angew.Chem. 85, 837 (1973)
- 32) G. Scheibe
in: Optische Anregung organischer Systeme
Verlag Chemie 1966 S. 109 und dort zit. Lit.
- 33) Z. Arnold und A. Holy
Collect.Czech.Chem.Comm. 25, 1318 (1960)
- 34) Z. Arnold und A. Holy
Collect.Czech.Chem.Comm. 28, 869 (1975)
- 35) J. Kucera und Z. Arnold
Collect.Czech.Chem.Comm. 32, 1704 (1967)
- 36) Ch. Jutz, R. Kirchlechner und H.J. Seidel
Chem.Ber. 102, 2301 (1969)
- 37) A.M. Gorringe, D. Lloyd und D.R. Marshall
J.Chem.Soc. C 1970, 617
- 38) D. Lloyd, H. McNab und D.R. Marshall
J.Chem.Soc.Perkin.Trans. I 1975, 1260
- 39) D. Lloyd, H. McNab und D.R. Marshall
Synthesis 1973, 791

- 40) D. Lloyd und H. McNab
J.Chem.Soc.Perkin.Trans. I 1976 im Druck
- 41) G.de W. Anderson
"The Cyanine and Related Dyes"
in: Chemistry of Carbon Compounds, Vol. IV B
(Ed. E.H. Rodd) Elsevier Publishing Company 1959
- 42) T. Eicher und A. Löschner
Z.Naturforschg. 21b, 295 (1966)
- 43) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger
Angew.Chem. 72, 836 (1960)
- 44) H. Brederick, F. Effenberger und H.P. Beyerlin
Chem.Ber. 97, 3081 (1964)
- 45) D. Lach
Dissertation, Universität München 1972
- 46) vgl. l. c. (35)
- 47) H. Eilingsfeld
Chem.Ber. 98, 1293 (1965)
- 48) G.H. Alt
J.Org.Chem. 33, 2858 (1968)
- 49) R.L. Hinmann
Tetrahedron 24, 185 (1968)
- 50) W.A. White und H. Weingarten
J.Org.Chem. 32, 213 (1967)
- 51) P. Nelson und A. Pelter
J.Chem.Soc. 1965, 5142
- 52) B. Wetzel
Dissertation, Universität München 1970

- 53) P. Ferruti, A. Segre und A. Fere
J.Chem.Soc. C 1968, 2721
- 54) L. Duhamel, P. Duhamel und G. Plé
Bull.Soc.Chim.France 11, 4423 (1968)
- 55) J.D. Kendall
Brit.Pat. 431,141 (1933/1934)
- 56) H.U. Wagner
persönliche Mitteilung 1975
- 57) Z. Janousek und H.G. Viehe
Angew.Chem. 85, 90 (1973)
- 58) F. Towae
Dissertation, Universität München 1975
- 59) S. Winstein
Bull.Soc.Chim.France 18, C, 43 (1951)
- 60) M. Daudel
Bull.Soc.Chim.France 18, C, 42 (1951)
- 61) W.G. Young, S.H. Sharman und S. Winstein
J.Am.Chem.Soc. 82, 1376 (1960)
- 62) N.C. Deno
in: Carbonium Ions, Vol. II
(Ed. G.A. Olah und P.v.R. Schleyer)
Interscience, New York, 1967
- 63) A. Commeyras und G.A. Olah
J.Am.Chem.Soc. 91, 2929 (1969)
- 64) G.A. Olah, P.R. Clifford, Y. Halpern und R.G. Johanson
J.Am.Chem.Soc. 93, 4219 (1971)

- 65) B. Samuel und K. Wade
Chem.Com. 1968, 1081
- 66) V.J. Bauer, W. Fulmor, G.O. Morton und S.R. Safir
J.Am.Chem.Soc. 90, 6845 (1968)
- 67) K. Tori, K. Kitahonoki, H. Tanida und T. Tsuji
Tetrahedron Lett. 1964, 559
- 68) W. Nagata, T. Terasawa und K. Tori
J.Am.Chem.Soc. 86, 3746 (1964)
- 69) R.W. Frank und K. Yanagi
J.Org.Chem. 33, 811 (1968)
- 70) H. Günther
NMR-Spektroskopie
G. Thieme Verlag Stuttgart 1973
- 71) M.T. Wu, D. Taub und A.A. Patchett
Tetrahedron Lett. 1976, 2405
- 72) J. Mason
J.Chem.Soc. A 1971, 1038
- 73) J.B. Stothers
Carbon-¹³NMR-Spectroscopy
in Organic Chemistry, Vol. XI
(Ed. A.T. Blomquist) Academic Press, New York 1972
- 74) G.A. Olah
J.Am.Chem.Soc. 98, 4086 (1976)
- 75) G.A. Olah
J.Am.Chem.Soc. 98, 2512 (1976)
- 76) R. Radeglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pehk,
K.D. Nolte und S. Dähne
Org.Mag.Res. 4, 571 (1972)

- 77) W.L. Jorgensen und L. Salem
"The Organic Chemist's Book of Orbitals"
Academic Press, New York and London 1973
- 78) D.T. Clark und D.R. Armstrong
Theoret.Chim.Acta 13, 365 (1969)
- 79) N.B. Chapman und J. Shorter
Advances in Linear Free Energy Relationships
Plenum Press, London and New York, 1972
- 80) R.O.C. Norman und R. Taylor
Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds
Elsevier 1965 S. 287
- 81) H. Kolbinger
Dissertation, Universität Regensburg 1975
- 82) H.U. Wagner
Chem.Ber. 107, 634 (1974)
- 83) J.C. Hammel und J.A.S. Smith
J.Chem.Soc. A 1969, 2883
- 84) H. Vogt
Dissertation, Universität München 1977
- 85) K. Takahashi
Org.Mag.Res. 6, 580 (1974)
- 86) D. Cook, S.J. Kuhn und G.A. Olah
J.Chem.Phys. 33, 1669 (1960)
- 87) A.J. Hubert und H.G. Viehe
J.Chem.Soc. C 1968, 228
- 88) A.J. Hubert und H. Reimlinger
J.Chem.Soc. C 1968, 606

- 89) C.A. Brown
J.Am.Chem.Soc. 95, 982 (1973)
- 90) C.A. Brown
J.Am.Chem.Soc. 95, 4100 (1973)
- 91) S. Mensch
Dissertation, Universität München 1974
- 92) C. Mannich und H. Davidson
Chem.Ber. 69, 2106 (1936)
- 93) P. Ferruti, D. Pocar und G. Bianchetti
Gazz.Chim.Ital. 97, 109 (1967)
- 94) H. Weingarten
Tetrahedron Lett. 1969, 3267
- 95) U. Wolf
persönliche Mitteilung 1975
- 96) Ch. Heibl
persönliche Mitteilung 1976
- 97) S. Mitamura, M. Takaku und H. Nozaki
Bull.Chem.Soc.Jap. 47, 3152 (1974)
- 98) E.J. Corey und M. Chaykovsky
J.Am.Chem.Soc. 84, 3782 (1962)
- 99) E.J. Corey und M. Chaykovsky
J.Am.Chem.Soc. 87, 1353 (1965)
- 100) A.W. Johnson, V.J. Hruby und J.L. Williams
J.Am.Chem.Soc. 86, 918 (1964)
- 101) W. Brügel
Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution
D. Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 1967

- 102) R. Huisgen, J. Sauer, H.J. Sturm und J.H. Markgraf
Chem.Ber. 93, 2106 (1960)
- 103) H. Reimlinger
Chem.Ber. 103, 1900 (1970)
- 104) F.P. Woerner und H. Reimlinger
Chem.Ber. 103, 1908 (1970)
- 105) H. Reimlinger, J.J.M. Vandewalle, G.S.D. King,
W.R.F. Lingier und R. Merinyi
Chem.Ber. 103, 1918 (1970)
- 106) A.A. Reid, J.T. Sharp, H.R. Sood, P.B. Thorogood
J.Chem.Soc. Perkin I 1973, 2543
- 107) K. Schönafinger
persönliche Mitteilung 1975
- 108) J.M. Spragne, A.H. Land
in: Heterocyclic Compounds, Vol. 5
(Ed. R.C. Elderfield) John Wiley and Sons, Inc.,
New York 1957, S. 496
- 109) J. Liebscher und H. Hartmann
Synthesis 1976, 403
- 110) H.O. House
Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl. Benjamin,
Menlo Park, Calif. 1972, S. 492
- 111) R.B. Bates, S. Brenner, C.M. Cole und E.W. Davidson
J.Am.Chem.Soc. 95, 926 (1973): zit. Lit.
- 112) W.T. Ford und M. Newcomb
J.Am.Chem.Soc. 96, 309 (1974)
- 113) G. Brieger und D.W. Wanderson
Chem.Comm. 1970, 1325

- 114) H. Dirkzwager, Th.J. Niewstad, A.M. Van Wijk und
H. Van Bekkum
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 92, 35 (1973)
- 115) M.D. Curtis und R. Fink
J.Organomet.Chem. 38, 299 (1972)
- 116) H. Yasuda, T. Narita und H. Tani
Tetrahedron Lett. 1973, 2443
- 117) St.W. Staley und N.J. Pearl
J.Am.Chem.Soc. 95, 2731 (1973)
- 118) D. Seebach und B. Graf
Angew.Chem. 80, 532 (1968)
- 119) G. Courtois und L. Miginiac
J.Organomet.Chem. 69, 1 (1974)
- 120) M. Schlosser
Angew.Chem. 86, 751 (1974)
- 121) D.J. Cram
Fundamentals of Carbanion Chemistry
Academic Press, New York, 1965
- 122) H. Kloosterziel
Rec.Trav.Chim. 88, 1377 (1969)
- 123) H. Kloosterziel
Rec.Trav.Chim. 89, 270 (1970)
- 124) R.B. Bates, D.W. Gosselink und J.A. Kaczynski
Tetrahedron Lett. 1967, 199
- 25 M. Schlosser und J. Hartmann
Angew.Chem. 85, 544 (1973)

- 126) H. Kloosterziel
J.Roy.Neth.Chem.Soc. 93, 215 (1974)
- 127) H.U. Wagner
persönliche Mitteilung 1976
- 128) W.C. Fernelius und L.G. Van Uitert
Acta.Chem.Scand. 8, 1726 (1954)
- 129) D.C. Luehrs, R.T. Iwamoto und J. Kleinberg
Inorg.Chem. 4, 1739 (1965)
- 130) L.S. Melvin und B.M. Trost
J.Am.Chem.Soc. 94, 1790 (1972)
- 131) W. Bunge
in Houben-Weyl-Müller "Methoden der Org. Chemie"
Bd.I/2 S. 765 G. Thieme Stuttgart 1959
- 132) A. Weissberger und E.S. Proskauer
Organic Solvents, Bd. VII von Technique of Organic
Chemistry, Interscience Publ., New York 1955

Lebenslauf

Am 21.6.1947 wurde ich als Sohn des Geschäftsführers Hermann Schneider und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Loher, in Göggingen/Augsburg geboren.

Vom September 1953 an besuchte ich die Volksschule in Augsburg, von der ich im September 1957 in das Peutinger-Gymnasium, Augsburg, wechselte. Dort legte ich 1967 die Reifeprüfung ab.

Vom Oktober 1967 bis März 1968 leistete ich den Wehrdienst der Deutschen Bundeswehr ab.

Im Sommersemester 1968 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München und legte dort im Oktober 1970 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Oktober 1972 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit November 1972 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Gompper an der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit. Vom November 1973 bis Oktober 1974 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft und vom November 1974 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie der Universität München tätig.

